



Universidade de Aveiro

2014

Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica

**Miguel Ângelo Oliveira
Marujo**

**Controlo de defeitos em termoplásticos obtidos por
injeção**



**Miguel Ângelo Oliveira
Marujo**

**Controlo de defeitos em termoplásticos obtidos por
injeção**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais (2º ciclo de Bolonha), realizado sob a orientação científica da Prof.^a Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e supervisão de estágio do Eng.^o Daniel Fonseca, Diretor técnico da divisão de moldes, da Yazaki Saltano.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

- José de Alencar

O júri

Presidente

Professora Doutora Isabel Margarida Miranda Salvado

Professora associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutora Tatiana Vladimirovna Zhiltsova (Arguente principal)

Bolseira de pós-doutoramento do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa (Orientadora)

Professora auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar quero deixar um agradecimento especial à Prof.^a Doutora Elisabete Costa por toda a orientação, atenção e disponibilidade demonstrada ao longo do trabalho.

Quero agradecer também à empresa Yazaki Saltano, na pessoa do Eng.^o Daniel Fonseca, responsável pela coorientação do estágio na empresa, pela disponibilidade, transmissão de conhecimentos e por tornar possível todo o trabalho desenvolvido.

A todas as restantes pessoas da divisão de moldes da Yazaki Saltano que colaboraram direta ou indiretamente com o presente estudo, em especial ao António Silva e Nilton Soares, técnicos de injeção da empresa, pelo acolhimento, disponibilidade, transmissão de conhecimentos e amizade. À Graça Ferreira, responsável pela qualidade da divisão de moldes, pela disponibilidade na realização das inspeções às peças obtidas nos testes de injeção, e à Sónia Almeida, técnica do laboratório, pela realização dos testes de determinação do índice de fluidez. Tiveram todos uma enorme contribuição para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Martinho Oliveira, Diretor da ESAN, pela disponibilização dos equipamentos necessários à realização das análises DSC.

À minha namorada pelo incansável apoio, carinho e dedicação.

À minha família, a todos os meus amigos, que me acompanharam durante o meu percurso académico, por todos os momentos, que certamente tiveram enorme importância nesta etapa da minha construção pessoal.

A todos estes, e a todos aqueles que não mencionei, deixo o meu mais sincero agradecimento. Obrigado!

palavras-chave

Polímeros, poliftalamidas, reologia, viscosidade, comportamento térmico, cristalização, processo de injeção de termoplásticos, conectores, indústria automóvel.

resumo

O presente trabalho teve por principal objetivo estudar o impacto da flutuação de características reológicas das poliftalamidas (PPAs) na ocorrência de determinados defeitos no processo de injeção da empresa Yazaki Saltano, visando identificar a eventual necessidade de reavaliar o intervalo de viscosidade da matéria-prima cumprida pelo fornecedor e assim contribuir para melhorar a estabilidade do processo de injeção da empresa.

Tendo-se equacionado a hipótese de os defeitos reportados na empresa se correlacionarem com flutuações na viscosidade das PPAs, desenvolveram-se um conjunto de estudos que visaram a clarificação dessa eventual relação. Foram realizadas análises reológicas (determinação do índice de fluidez (MFI)), análises térmicas (análises de calorimetria diferencial de varrimento (DSC)) e análises do comportamento das PPAs no processo de moldação (testes de injeção). Foi ainda estudada a possível influência da mistura de material reciclado nas PPA em produção na empresa na sua reologia e comportamento térmico. Inicialmente foram selecionados vários lotes de PPA para análise. Os mais estudados foram os lotes de PPA com viscosidade de 107 Pa.s e 144 Pa.s (dados do fornecedor da PPA), que se situam nos extremos inferior e superior do intervalo de viscosidade identificado na empresa. A determinação do MFI destes lotes bem como de outros lotes com valores de viscosidade intermédios confirmou as diferenças reológicas entre o lote de PPA 107 Pa.s e o PPA 144 Pa.s, corroborando a diferença entre os seus valores de viscosidade, sem no entanto permitir a identificação de uma clara correlação entre MFI e viscosidade. As análises DSC aos lotes de PPA com 107 Pa.s e 144 Pa.s, foram realizadas de acordo com a norma ISO 11357, utilizando uma velocidade de aquecimento e arrefecimento de 10 °C/min. Estas análises evidenciaram diferenças nos picos referentes às temperaturas de fusão e de cristalização destas amostras, confirmando que as diferenças reológicas entre estas amostras se traduzem efetivamente em diferenças de comportamento térmico.

Foram realizados dois tipos de testes de injeção. O primeiro visou a variação de parâmetros de injeção utilizando um mesmo material, o lote de PPA 107 Pa.s. Neste teste, percebeu-se a influência do tempo de arrefecimento, da temperatura do molde e da temperatura do cilindro no arrefecimento do material no molde. O segundo visou a variação do valor de viscosidade do material a injetar, mantendo constantes os parâmetros operatórios. Neste segundo teste foram assim utilizados os lotes de PPA com viscosidades de 107 Pa.s e 144 Pa.s. Estes testes permitiram identificar variações nos parâmetros de controlo do processo de injeção que refletiram os efeitos das diferenças de reologia do material bem como, no caso do material em produção na empresa, o efeito da incorporação de material reciclado. Para clarificar o efeito do reciclado, incorporaram-se teores de 15% e 30% de material reciclado no lote de PPA 107 Pa.s e caracterizou-se o comportamento reológico e térmico dessas formulações. Observou-se uma clara influência da presença de material reciclado na reologia das PPAs, que se refletiu nas diferenças entre as temperaturas de fusão no 1º aquecimento, tendo-se assim constatado que a diferença entre a temperatura referência para fusão das PPAs e a observada experimentalmente se acentuou em cerca de 15-20 °C.

Em conclusão, o estudo realizado aponta para a necessidade de reajustar, para um valor superior, o limite inferior do intervalo de viscosidade da matéria-prima contratado com o fornecedor.

keywords

Polymers, polyphthalamides, rheology, viscosity, thermal behavior, crystallization, thermoplastics injection molding process, housings, automotive industry.

abstract

The main purpose of the present work is to study the impact of polyphthalamide's (PPA) rheological characteristics on the defects found in injection moulded products from Yazaki Saltano aiming to contribute to improve the stability of Yazaki's injection process. This final stability goal may require the polymers viscosity range warranted by Yazaki's suppliers to be revised hence justifying the interest of the present study.

PPA's viscosity changes were addressed as a reliable hypothesis for the origin of the injection moulding defects reported at Yazaki. This hypothesis was exploited by carrying out rheological and thermal behaviour studies including evaluation of melt flow index (MFI) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis, respectively, as well as by following PPA's behaviour in injection molding tests. Moreover the impact of recycled material in the rheological and thermal behaviour of the polymer composition used in the company's current production was also accessed.

Several PPA's batches were initially selected for analysis, being the lots of PPA with 107 Pa.s and 144 Pa.s of viscosity the most studied ones as their viscosities correspond to the lower and upper limits of the PPA viscosity range accepted by the company, respectively. Although a correlation between viscosity and MFI could not be established, MFI evaluation did confirm the rheological differences between PPA 107 Pa.s and PPA 144 Pa.s batches. DSC analysis were performed using both PPAs, i.e. with 107 Pa.s and 144 Pa.s, of viscosity, according to ISO standard 11357, using a heating and cooling rate of 10 °C/min. The obtained results showed that there is indeed a correlation between the rheology of PPA and its thermal behavior, as demonstrated by the variations observed in the peaks related to the melting and crystallization temperatures of each sample. Two types of injection tests were performed. One of the tests implied the variation of injection molding conditions using a constant polymer composition, i.e. the batch PPA 107 Pa.s-Cooling time, mold temperature and cylinder temperature were the selected operating conditions to be varied due to their influence on material's cooling inside the mould cavity. The second test was based on the change of the viscosity of the injected material, i.e. using PPA batches with 107 Pa.s and 144 Pa.s of viscosity, while the operating conditions were maintained steady. These tests enabled to detect variations in the control parameters of the injection process that reflected the effects of the material rheology and, in the case of the material under current production in Yazaki company, the effect of the presence of recycled material. To clarify the effect of recycled material, 15% and 30% of recycled material were incorporated into the batch PPA 107 Pa.s and the resulting formulations were then characterized in terms of rheological and thermal behavior. A clear influence of the recycled material on the rheology of PPA was noticed, as reflected on the difference between the melting temperatures in the 1st heating: it was thus found that the difference between the theoretical melting temperature of PPA and that experimentally observed was enhanced, reaching 15 to 20 ° C. As a final conclusion and following the results of the present study, it is thus recommended to adjust the lower limit of the viscosity range of the polymers supplied to Yazaki to a higher value.



Índice geral

Índice de figuras	iii
Índice de tabelas	vii
Lista de símbolos e abreviaturas.....	viii
Glossário	x
1. Enquadramento do estágio e objetivos gerais	1
2. A empresa.....	3
3. Revisão do estado da arte	5
3.1. Moldação por injeção.....	5
3.1.1. <i>Perspetiva histórica e desenvolvimento</i>	5
3.1.2. <i>Processo de injeção</i>	6
3.1.3. <i>Variáveis operatórias do processo</i>	8
3.2. Materiais poliméricos de interesse.....	11
3.2.1. <i>Poliamidas e Poliftalamidas</i>	12
3.3. Características reológicas e térmicas da matéria-prima.....	18
3.3.1. <i>Características reológicas do fundido</i>	19
3.3.2. <i>Comportamento térmico do material</i>	24
4. Formulação do problema.....	28
5. Materiais e métodos experimentais	31
5.1. Materiais e seleção de amostras	31
5.2. Calorimetria diferencial de varrimento	33
5.2.1. <i>Seleção e preparação das amostras (DSC)</i>	35
5.2.2. <i>Análises DSC</i>	36
5.3. Determinação do índice de fluidez (MFI).....	36
5.3.1. <i>Recolha e preparação das amostras</i>	36
5.3.2. <i>Determinação do MFI</i>	38



5.3.3.	<i>Medição da % de H₂O</i>	38
5.4.	Ensaio de injeção.....	39
5.4.1.	<i>Preparação das amostras</i>	39
5.4.2.	<i>Variação dos parâmetros operatórios</i>	39
5.4.3.	<i>Variação da viscosidade da matéria-prima</i>	41
6.	Resultados e discussão	44
6.1.	Comportamento térmico e reológico das PPAs	44
6.1.1.	<i>Análises reológicas</i>	44
6.1.2.	<i>Análises térmicas</i>	46
6.2.	Análise da moldação por injeção	51
6.2.1.	<i>Variação dos parâmetros do processo</i>	51
6.2.2.	<i>Variação da viscosidade da matéria-prima</i>	58
6.3.	Efeito da adição de material reciclado às PPAs	61
6.3.1.	<i>Análise reológica à mistura (matéria-prima + material reciclado)</i>	61
6.3.2.	<i>Análise térmica à mistura matéria-prima + material reciclado</i>	62
7.	Discussão global de resultados.....	66
7.1.	Outros fatores.....	68
8.	Conclusões do estudo.....	71
9.	Sugestões de melhoria para a Yazaki Saltano	73
10.	Trabalho futuro.....	74
	Referências	75
	Anexos	



Índice de figuras

Figura 1: Exemplo de conectores poliméricos produzidos pela Yazaki, presentes nos terminais elétricos para aplicação na indústria automóvel [7].	3
Figura 2: Contribuição (%) de cada divisão da Yazaki Saltano para a totalidade de vendas da empresa.	4
Figura 3: Ilustração de uma injetora de parafuso sem-fim utilizada atualmente [11].	6
Figura 4: Esquema do parafuso normalmente usado no processo de injeção [9].	7
Figura 5: Fases do processo de injeção do material no molde [14].	7
Figura 6: Pirâmide representativa do desempenho dos polímeros [25].	12
Figura 7: Estrutura da poliamida 6, poliamida 66 e poliamida 46 [26].	13
Figura 8: Reação química e compostos necessários para a produção das poliftalamidas [27].	14
Figura 9: Estruturas dos vários tipos de poliftalamidas (PA 6T/66, PA 6T/DT, e PA 6T/6I/66) [26].	15
Figura 10: Resistência ao ataque químico das PPA em aplicações na indústria automóvel, expressa através da retenção da tensão de rutura (%) [38].	18
Figura 11: Variação do índice de fluidez (MFI), em g/10 min, de amostras de PP com o número de ciclos térmicos [47].	20
Figura 12: Relação entre a % de retenção da tensão de rutura dos produtos finais e o nº de ciclos térmicos para diferentes teores de material reciclado adicionado ao Zytel® HTN [50].	21
Figura 13: Variação do teor de humidade de quando expostas a diferentes condições: A- Variação da humidade das PPAs durante a secagem a 100 °C (curva inferior) e em condições de ponto de orvalho a -40 °C (curva superior); B- Absorção de humidade, em ar a 23 °C com 50% RH, por vários tipos de PPA da DuPont com incorporação de fibra de vidro [50].	22
Figura 14: Influência da % de humidade existente na matéria-prima na sua reologia. A- Relação entre viscosidade (Poise) e humidade (ppm) das PPA Amodel [51]; B- Relação entre índice de fluidez (g/10 min) e humidade (ppm) das PA66 [54].	23
Figura 15: Influência da % de humidade relativa na temperatura de transição vítrea (Tg) das PPA Amodel, em comparação à PA 66 [31].	24
Figura 16: Representação da variação da temperatura de fusão (Tf) com o peso molecular (Mw). À esquerda: Relação entre Tf e Mw no polietileno [55,56]. À direita: Curva representativa desta variação na PCL [57].	24



Figura 17: Efeito da temperatura de fundido (°C) na viscosidade do fundido (Pa.s) de várias classes do Zytel®HTN [50].	25
Figura 18: Curvas da análise térmica ao Zytel®HTNHPA-LG2D por DSC, obtidas pela DuPont, sob uma velocidade de aquecimento e arrefecimento de 10 °C/min, entre os 40-335 °C. Foi utilizada uma amostra com 7,5 mg.	26
Figura 19: Curvas DSC da PA 66 no arrefecimento em função da % de material reciclado adicionado. 1- PA 66 sem reciclado; 2- PA 66 com adição de 25% de reciclado; 3- PA 66 com adição de 50% de reciclado [60]. Foi utilizada uma velocidade de arrefecimento de 20 °C/min.....	27
Figura 20: Exemplos dos defeitos reportados em várias peças obtidas na Yazaki. Saltano. Em cima à esquerda: Peça incompleta. Em cima à direita: Peça (com corte) com lance estendido. Em baixo: Peça com rebarba.	28
Figura 21: Imagens da peça estudada (à esquerda), e da peça que esta conecta no sistema elétrico do automóvel [61].	28
Figura 22: Vista de corte do conector apresentado na figura 21, para ilustração da ligação dos terminais elétricos [61].	29
Figura 23: Inventário dos valores de viscosidade de cada lote de Zytel®HTNHPA-LG2D que chegou à empresa nos últimos dois anos, desde Julho de 2012. As linhas contínuas (—) representam o intervalo de viscosidade do fornecedor. As linhas a tracejado (- -) representam o intervalo de viscosidade YSE.	30
Figura 24: Esquema global do procedimento experimental que foi seguido no presente estudo.	31
Figura 25: Inventário dos lotes de PPA que chegaram à empresa desde a data de início de estágio. Os lotes identificados a vermelho foram separados para o estudo. As linhas contínuas (—) representam o intervalo de viscosidade do fornecedor. As linhas a tracejado (- -) representam o intervalo de viscosidade Yazaki.	32
Figura 26: Variação do fluxo de calor (mW/mg) com a temperatura (°C) (exemplo de curva DSC genérica).	33
Figura 27: Detalhe do tratamento da curva DSC para cálculo da entalpia de fusão [ISO 11357 -1,-3].	34
Figura 28: Preparação de amostras para os testes DSC. A- Detalhe do corte da pellet de matéria-prima utilizando um x-ato. B- Equipamento utilizado na selagem dos cadinhos de alumínio que contêm as amostras.	35
Figura 29: Redução da granulometria do reciclado. A- comparação entre a granulometria da PPA virgem com a PPA reciclado e com o PPA reciclado (após trituração). B- Detalhe da aproximação do tamanho de pellet do material reciclado (após trituração) ao tamanho de pellet da PPA virgem.	37



Figura 30: Equipamento de medição da % de H ₂ O existente nos lotes de matéria-prima descritos, HB43-S Halogen Mettler Toledo Classic Plus.	38
Figura 31: Perfis de temperaturas do cilindro referentes aos ensaios F e G. Como termo de comparação é apresentado o perfil de temperatura em produção (P.P.).	39
Figura 32: Perfis de velocidades (V) do parafuso no movimento de avanço (S) para injeção do material na cavidade do molde, realizados no ensaio.	40
Figura 33: Máquina de injeção ARBURG Allrounder 370A e ² 500-170 Alldrive de 40 toneladas.....	42
Figura 34: Apresentação gráfica dos valores de MFI e de viscosidade para diferentes lotes de matéria-prima.	44
Figura 35: Valor de % de H ₂ O obtido para os lotes de PPA com viscosidade de 107, 144 e 148 Pa.s, logo após recolha da embalagem.	45
Figura 36: Representação gráfica das curvas DSC das amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s e 144 Pa.s no 1º aquecimento. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min.....	47
Figura 37: Representação gráfica das curvas DSC no 2º aquecimento às amostras de PPA com viscosidades de 107 Pa.s e 144 Pa.s. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min.....	48
Figura 38: Representação gráfica das curvas DSC no arrefecimento às amostras de PPA com viscosidades de 107 Pa.s e 144 Pa.s. A velocidade de arrefecimento foi de 10 °C/min.....	49
Figura 39: Caracterização de defeitos do produto obtido no ensaio de injeção de variação dos parâmetros do processo. As setas vermelhas ilustradas na figura indicam as zonas (à esquerda o orifício, e à direita o castelo) utilizadas para caracterizar o grau de defeito.....	52
Figura 40: Evolução do grau do defeito em função da variação do tempo de arrefecimento.	53
Figura 41: Evolução do grau do defeito em função da variação da temperatura do molde.	54
Figura 42: Evolução do grau do defeito em função da variação do tempo de 1ª pressão. ..	55
Figura 43: Evolução do grau do defeito em função da variação da temperatura média do cilindro nos lotes de PPA com viscosidade de 107 Pa.s e de 144 Pa.s.	56
Figura 44: Produto obtido no ensaio de injeção de variação da viscosidade da matéria-prima.	58
Figura 45: Apresentação gráfica dos valores de MFI em função da % de material reciclado adicionado à PPA de viscosidade inferior (107 Pa.s).....	61



Figura 46: Representação gráfica das curvas DSC no 1º aquecimento às amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s, e com adição de 15% e 30% de material reciclado. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min.	62
Figura 47: Representação gráfica das curvas DSC no 2º aquecimento às amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s, e com adição de 15% e 30% de material reciclado. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min.	63
Figura 48: Representação gráfica das curvas DSC no arrefecimento às amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s, e com adição de 15% e 30% de material reciclado. A velocidade de arrefecimento foi de 10 °C/min.	64
Figura 49: Comparação gráfica entre as temperaturas de fusão registadas nas análises DSC no 1º aquecimento das várias amostras analisadas no presente estudo. A linha vertical a tracejado representa a temperatura utilizada no processamento das PPA na Yazaki Saltano.	67



Índice de tabelas

Tabela 1: Valores recomendados de variáveis de processamento do PBT reforçado com 15% de fibra de vidro, Crastin® SK602 NC010, e da poliftalamida, o Zytel HTN HPA LG2D, da DuPont™ [21,22].	10
Tabela 2: Possíveis causas e soluções industriais para os problemas reportados [12,16].	11
Tabela 3: Propriedades globais das PPA e PA comerciais da DuPont. ¹ - No 1º aquecimento; ² - PPA Amodel, em 24h [31]; ³ - Valor registado para o Zytel HTN54G15HSLR NC010 [32]. ⁴ - Valores gerais registados para os diferentes polímeros apresentados [33].	16
Tabela 4: Variação dos valores de índice de fluidez (MFI), em g/10 min, de amostras de PP com o rácio de PP virgem: material reciclado [47].	20
Tabela 5: Matéria-prima, amostras selecionadas para o estudo, valores de viscosidade de cada uma, intervalos de viscosidade identificados e esquema de testes realizados.	32
Tabela 6: Nomenclatura de amostras e de ensaios DSC e respetivas condições experimentais. Ensaios realizados à matéria-prima virgem, de acordo com a norma ISO 11357 -1,-3.	35
Tabela 7: Nomenclatura de amostras e de ensaios DSC e respetivas condições experimentais. Ensaios realizados à mistura da matéria-prima virgem + reciclado, de acordo com a norma ISO 11357 -1,-3.	36
Tabela 8: Nomenclatura das amostras de matéria-prima virgem usadas nos ensaios de MFI e respetivas condições experimentais, de acordo com a norma ISO 1133 -1:2011.	37
Tabela 9: Nomenclatura das amostras da mistura de PPA 107 Pa.s com material reciclado usadas nos ensaios de MFI e respetivas condições experimentais, de acordo com a norma ISO 1133 -1:2011.	37
Tabela 10: Identificação dos valores das variáveis operatórias na condição atual em produção (C.P.) e nos vários ensaios realizados no presente estudo.	41
Tabela 11: Dados relativos à matéria-prima utilizada, valores de viscosidade e limites de MFI, e à máquina e molde utilizados no teste.	42
Tabela 12: Temperaturas (°C) de extração das peças, medidas no ponto mais quente, para as diferentes condições de teste, caracterizadas na tabela 10.	57
Tabela 13: Características morfológicas das peças injetadas a partir de PPAs com diferentes viscosidades.	59
Tabela 14: Valor do tempo de plastificação, almofada, pressão de injeção e pressão de compactação para o material em produção e para os dois materiais em teste (PPA 107 Pa.s e PPA 144 Pa.s).	59



Lista de símbolos e abreviaturas

η - Viscosidade

AA - Ácido adípico

CLTE - Coeficiente de expansão térmica linear "*linear thermal expansion temperature*"

Cp - Calor específico

CCS – *Customized cabling systems*

CUT - Temperatura de uso continuado

DSC - Calorimetria diferencial de varrimento

D_T - Difusividade térmica

EDS/WH – *Electric distribution systems/wire harness*

H - Entalpia

HDT - Temperatura de deflexão térmica. Em inglês "*heat deflection temperature*"

HMD - Hexametilenodiamina

HV/OPP – *High voltage/Optical Fibre*

IPA - Ácido isoftálico

k - Condutividade térmica

MFI - Índice de fluidez. Em inglês "*melt flow index*" ou "*melt flow rate*" (MFR)

MPMD - Metilpentametilenodiamina

M_w - Peso molecular

NG - "*not good*", peça não conforme.

PA - Poliamida alifática

PDU – *Power distribution units*

PPA - Poliftalamida, polímero de alto desempenho a alta temperatura (no plural PPAs). Na Yazaki esta matéria-prima é denominada por HPA.

PTC – *Porto Technical Centre*

T_c - Temperatura de cristalização

T_{EXT.} - Temperatura de extração

T_f - Temperatura de fusão. Em inglês "*melting temperature*" (T_m)



T_g - Temperatura de transição vítrea

T_M - Temperatura do molde

TPA - Ácido tereftalático

YSE - Yazaki Saltano de Ovar Produtos Elétricos



Glossário

Conector - Peça de natureza polimérica que conecta com uma outra complementar e permite a ligação entre os terminais do sistema elétrico de um automóvel.

Entalpia - Energia necessária para a transformação físico-química do material, como uma transição de primeira ordem.

Front-holder - *Pre-Set Secondary Terminal Lock*. Peça plástica montada no conector para fortalecer a zona dos lances, impedindo o retorno dos terminais, posteriormente ligados.

Gitos - Canais de alimentação, por onde a cavidade do molde é alimentada com o material no estado fundido.

Índice de fluidez (MFI) - Parâmetro quantitativo que traduz a fluidez de um polímero, quando este é aquecido acima da sua temperatura de fusão sob a aplicação de uma carga constante.

Pellets - Matéria-prima polimérica sob a forma granular.

Pico endotérmico - Ocorrência de uma transição de fase de 1ª ordem. Pico que revela a absorção de calor do material, representativa da temperatura na qual ocorre fusão dos cristais de origem do polímero.

Pico exotérmico - Ocorrência de uma transição de fase de 1ª ordem. Pico que revela a libertação de calor do material, representativa da temperatura na qual ocorre a cristalização do polímero.

Postiços - Ponteiros metálicas existentes nas cavidades dos moldes (machos) que moldam as zonas interiores das peças.

Purga - Remoção de impurezas como óleos resultantes da manutenção da máquina e do molde, outro material de anteriores produções ou material degradado após tempo de residência no cilindro superior ao admissível.

Segunda pressão - Também denominada por recalque, pressão de pressurização ou pressão de compactação, representa a pressão que é mantida sobre o material injetado até a solidificação do material nos canais de alimentação da cavidade (gitos). É uma pressão mais baixa comparativamente à primeira pressão exercida e que é controlada através da velocidade de injeção.

Set-up - Ação de programação e ajuste de todos os parâmetros do processo de injeção, para que a produção ocorra de forma estável sem ocorrência de grandes variações e defeitos.

Temperatura de fusão - Temperatura à qual ocorre a quebra das ligações entre as cadeias moleculares da estrutura polimérica do polímero e na qual este adquire maior mobilidade intermolecular (estado fundido).

Temperatura de fundido - Temperatura à qual o polímero se encontra no estado fundido (após ser atingida a sua temperatura de fusão).



1. Enquadramento do estágio e objetivos gerais

A indústria de polímeros é, atualmente, uma das mais preponderantes indústrias à escala mundial, sendo responsável pelo fabrico de inúmeros produtos presentes no nosso dia-a-dia. Os dados revelam que a indústria de plásticos é a quarta maior nos Estados Unidos da América, representando 321 milhões de dólares anuais em exportações e empregando mais de 1,5 milhões de pessoas [1]. No continente europeu a sua relevância é expressa por consumos de materiais termoplásticos de 33 milhões de toneladas, em 2002 [2].

A constante necessidade e procura de produtos mais leves, resistentes e de baixo custo desencadearam o aumento da investigação nesta área [3,4,5]. Nas últimas décadas registou-se uma evolução crescente no desenvolvimento das técnicas de processamento dos plásticos que, juntamente com a investigação em novos materiais poliméricos ou no melhoramento das propriedades dos já existentes alargaram o seu campo de aplicação [4]. A indústria automóvel é um dos sectores onde a aplicação de plásticos em substituição de componentes metálicos tem sido particularmente relevante dada a constante necessidade de redução do peso dos automóveis para diminuir consumos energéticos e emissões de CO₂ sem comprometer o seu desempenho. De acordo com as estatísticas, indústria automóvel é responsável por cerca de 18% do consumo global de materiais plásticos [2].

A moldação por injeção de termoplásticos é uma técnica amplamente utilizada na produção de peças para a indústria automóvel, atendendo à sua elevada cadência de produção aliada à capacidade de produção de peças com formas e geometrias complexas com elevada precisão e ótimo acabamento superficial [1,3,4,5,6]. Esta é uma técnica bem enraizada à escala industrial, produzindo mais de um terço de todo o volume de materiais plásticos existentes [1]. Para o sucesso de toda a operação é necessário uma correta seleção dos materiais, o bom ajuste e controlo das características desses materiais como por exemplo o seu comportamento reológico e térmico durante as condições de operação, designadamente as altas pressões aplicadas e rápido arrefecimento. É necessário ter igualmente em consideração o ajuste do *design* e geometria do molde e o correto ajuste de todos os restantes parâmetros do processo [1,6]. Dada a considerável quantidade de variáveis do processo, juntamente com a variabilidade das características intrínsecas da matéria-prima fornecida e a dificuldade de previsão do comportamento do material durante o processo de arrefecimento [1], existe uma certa probabilidade de ocorrência de vários defeitos no produto final obtido neste processo. A retração não uniforme do material no interior do molde originada pelo arrefecimento e cristalização do mesmo é influenciada pela geometria e refrigeração dos moldes, pelos parâmetros do processo e pela composição do polímero [1]. Um dos maiores desafios tecnológicos que se coloca é pois o desenvolvimento de meios e/ou dispositivos de monitorização do comportamento do material no interior da cavidade do molde, durante o processo de arrefecimento [1,5].

A Yazaki Saltano é uma empresa que se dedica à produção de componentes para a indústria automóvel, como conectores poliméricos integrantes do sistema elétrico e as próprias cablagens com elevada expressão neste mercado. No seu processo de produção de conectores poliméricos, a empresa reporta a ocorrência de peças com defeitos como por exemplo peças com rebarbas, lances estendidos ou incompletas, originadas no processo de injeção. A ocorrência deste tipo de defeitos constitui um problema económico para a empresa uma vez que não permite o aproveitamento total da matéria-prima comprada.



As soluções industriais passam pelo ajuste dos parâmetros do processo, como a temperatura, a velocidade de injeção, a pressão aplicada ou o tempo de arrefecimento. Pelo simples facto da indústria visar a maximização do lucro, o constante reajuste destes parâmetros constitui uma barreira à estabilidade do processo e consequentemente um entrave à cadência de produção. Por outro lado, esta prática torna o processo muito ambíguo, dificultando o seu controlo por parte dos operadores. Após algumas observações a empresa formulou a hipótese dos defeitos observados se relacionarem com a viscosidade da matéria-prima, equacionando a possibilidade de eventuais variações desta característica poderem estar na origem dos defeitos observados.

O principal objetivo do presente trabalho é testar essa hipótese e identificar um intervalo confiável de valores de viscosidade da matéria-prima, que reduza significativamente a ocorrência de defeitos e, se possível, os elimine. Por esta via, seria possível assegurar valores constantes para as variáveis operatórias do processo, tornando desnecessário o seu constante reajuste. Este trabalho visa, assim, monitorizar e estudar o efeito da variação das características reológicas da matéria-prima no seu comportamento durante a moldação por injeção, designadamente o seu impacto nos defeitos dos produtos finais. O presente estudo pretende, também, construir uma base científica que fundamente e justifique possíveis alterações do intervalo de viscosidade da matéria-prima a propor pela Yazaki Saltano ao fornecedor, visando a minimização da probabilidade de ocorrência de defeitos.

No presente documento, será primeiramente introduzida a Yazaki Saltano. Seguidamente, na revisão do estado de arte, serão apresentados todos os dados teóricos necessários para a sustentação da tese. Nesse ponto será evidenciado o processo de moldação de termoplásticos por injeção, assim como os materiais de interesse e respetivas características reológicas e térmicas. O leitor será contextualizado, no ponto seguinte, com o problema concreto que foi identificado e estudado no presente trabalho. Nos materiais e métodos experimentais, são apresentadas todas as técnicas e procedimentos experimentais utilizados neste estudo, desde a seleção da matéria-prima para teste à realização de análises reológicas, térmicas e no processo de injeção. Nos pontos seguintes são apresentados todos os resultados obtidos discutidos individualmente, discussão global de resultados e sugestões de melhoria. Por último, são apresentadas as conclusões do estudo e trabalho futuro.

2. A empresa

A Yazaki é uma empresa multinacional japonesa, fundada em 1929 por Sadami Yazaki, que se destina à produção de diversos componentes para a indústria automóvel, desde cablagens para distribuição elétrica, painéis de instrumentos e outros dispositivos eletrónicos e componentes poliméricos (conectores) que suportam uma vasta gama de sistemas flexíveis de conexão elétrica. Mais recentemente, o grupo investiu noutras áreas de negócio relacionadas com o sector ambiental, a reciclagem, cuidados médicos e outros serviços. O grupo conta com 154 companhias afiliadas em 38 países e em 421 localizações, empregando mais de 200 000 de pessoas [7].

A Yazaki Saltano (YSE) é uma filial do grupo que está situada em Ovar, no distrito de Aveiro, tendo sido a primeira fábrica aberta na Europa com destino à produção industrial, em 1986. Inicialmente a YSE destinava-se essencialmente ao fabrico de cablagens. Mais tarde, parte do seu volume de produção foi alargado ao fabrico de conectores poliméricos e trefilagem de fio de cobre (para produção de fio elétrico). A fábrica de Ovar tem feito uma forte aposta na investigação e desenvolvimento e em sistemas de melhoria contínua, visando a excelência dos seus processos e produtos.

O sector produtivo de conectores poliméricos tem por base tecnológica o processo de injeção de materiais termoplásticos como o polibutileno tereftalato (PBT) e as poliftalamidas (PPA).

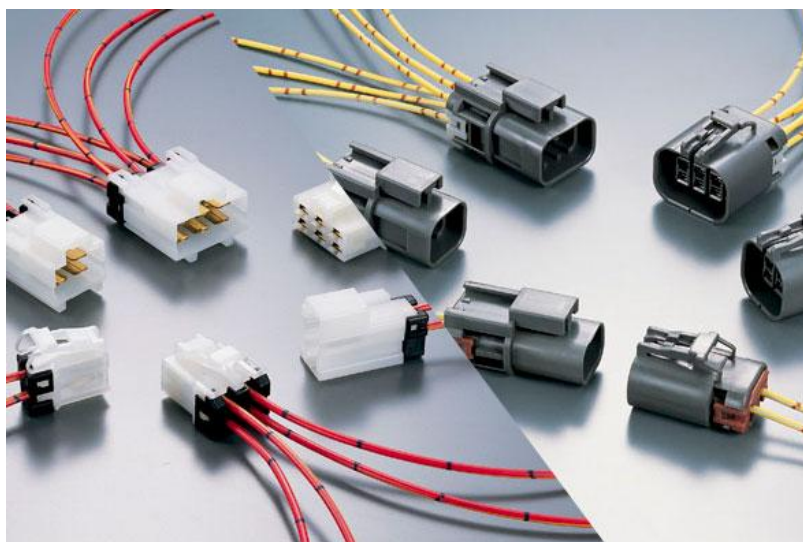


Figura 1: Exemplo de conectores poliméricos produzidos pela Yazaki, presentes nos terminais elétricos para aplicação na indústria automóvel [7].

Na empresa toda a produção é regulada pelo número de encomendas do cliente, sendo adaptada uma filosofia de produção JIT “just in time”.

Existe portanto um planeamento de toda a produção, que começa com a encomenda da quantidade de matéria-prima necessária para responder eficazmente à encomenda, até à decisão da máquina e molde (caso existam vários para produção da mesma peça) a utilizar na produção.

A figura 2 ilustra a contribuição (em percentagem) de cada divisão da Yazaki Saltano, relativamente à totalidade das vendas da empresa.

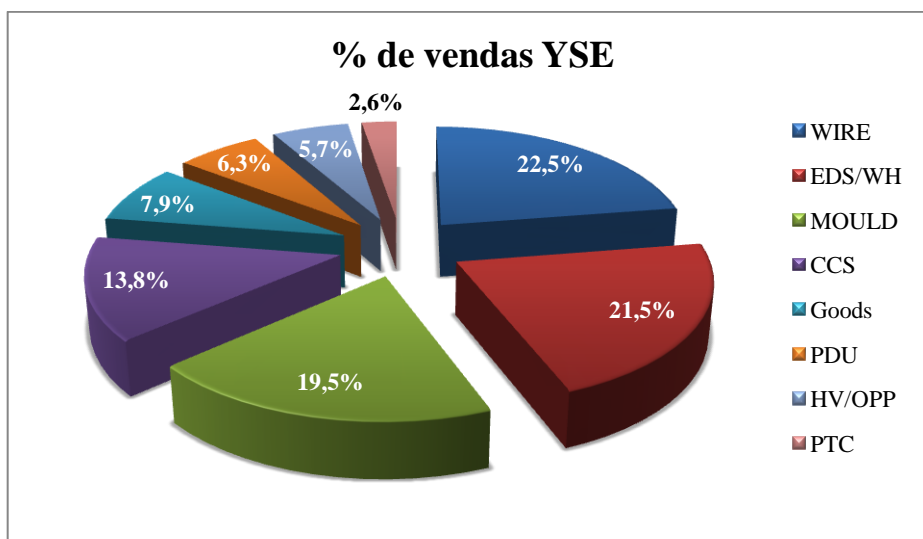


Figura 2: Contribuição (%) de cada divisão da Yazaki Saltano para a totalidade de vendas da empresa.

A divisão de moldes (*MOULD*) é atualmente a terceira que mais contribui para o *share* total de vendas na empresa. Esta divisão está, atualmente, equipada com 72 máquinas de injeção em produção. No entanto, prevê-se que nos próximos quatro anos sejam adquiridas novas máquinas de injeção, elevando o número anterior para um total de 110 máquinas. Estima-se, portanto, que futuramente a divisão de moldes represente aproximadamente 30% do *share* total de vendas da YSE.

O crescimento desta divisão face às restantes justifica-se pela aposta da empresa na otimização do processo de injeção. De todas as filiais da multinacional dedicadas à produção de conectores poliméricos, a divisão de moldes da YSE possui o melhor rácio entre o volume total de peças produzidas e o número total de máquinas de injeção, o que faz desta a fábrica modelo entre todas as filiais da Yazaki.



3. Revisão do estado da arte

Neste capítulo serão abordados um conjunto de assuntos de natureza científica e tecnológica que enquadram o presente estudo. Inicialmente será abordada a moldação por injeção dada a sua relevância na produção de peças plásticas, como é o caso dos conectores elétricos aplicados na indústria automóvel. Posteriormente serão abordadas as características de polímeros usados pela Yazaki Saltano, com particular incidência na reologia, comportamento térmico e propriedades finais das polifitalamidas, bem como no comportamento destas durante o processo de injeção.

3.1. Moldação por injeção

A moldação por injeção é, na atualidade, uma das técnicas mais utilizadas no fabrico de produtos plásticos. Esta permite a produção de uma vasta gama de produtos plásticos, devido à sua capacidade de produção de peças com formas e geometrias complexas, elevada precisão dimensional e bom acabamento de superfície associadas a curtos ciclos de produção [1,3,4,5,6]. Por este motivo, a maioria dos produtos que utilizamos frequentemente no nosso dia-a-dia (cerca de 33%) tanto em casa como na indústria e nos meios de transporte são obtidos através desta técnica [1,2].

3.1.1. Perspetiva histórica e desenvolvimento

O aparecimento do processo de injeção remonta a 1872, quando John Hyatt patenteou a primeira máquina de injeção, nos EUA [2,8,9]. Nessa altura, a sua utilização estava restrita ao processamento de celulose [8,9]. Nos anos seguintes a evolução deste processo foi ténue, tendo a indústria de injeção sido fundada apenas em 1920, na Alemanha [8,9]. Nos anos subsequentes, assistiu-se a uma grande evolução desta tecnologia devido principalmente ao aparecimento dos termoplásticos, por volta do final da década de 1930 [8]. Contudo foi na década de 1940 que esta tecnologia sofreu um grande impulso devida à elevada procura de produtos mais baratos e facilmente produzidos em massa, desencadeada pelo rebentamento da segunda guerra mundial [9].

A evolução deste processo está associada ao desenvolvimento tecnológico da máquina de injeção ou injetora. A máquina inventada por Hyatt e posteriormente adaptada comercialmente pelos alemães Eckert e Ziegler, em 1926 [10], fundamentava-se no movimento de um êmbolo que empurrava o material plástico através de uma câmara de aquecimento seguida de injeção no molde. Este era, inicialmente, um processo maioritariamente manual, tendo evoluído no sentido da aplicação de mecanismos pneumáticos e hidráulicos à injeção do material. Só em 1946, quando James Henry patenteou a primeira injetora com um parafuso sem-fim em substituição do êmbolo ou punção utilizado até à altura [8,9], é que esta tecnologia começou a adquirir os contornos que tem atualmente. A introdução do parafuso sem-fim possibilitou a vantagem de promover melhor mistura e homogeneização do material plástico, mantendo o movimento do punção já existente, que provoca a injeção do material plástico no interior do molde. Uma outra vantagem introduzida por este mecanismo é a redução da energia requerida no processo, pois com a indução de movimentos de fricção entre o material e as paredes do cilindro é criado um aquecimento adicional que reduz a componente energética requerida às bandas de aquecimento para o amolecimento do material plástico [9]. Atualmente 95% das injetoras possuem um parafuso sem-fim na sua constituição [8].

3.1.2. Processo de injeção

Uma injetora, tal como a representada na figura 3, pode ser subdividida em fundamentalmente duas unidades, a unidade de injeção e a unidade de fecho. A primeira é responsável pelos mecanismos de transformação da matéria-prima por ação mecânica e térmica, adequando-a para a subsequente injeção num molde. Esta é constituída por um motor e engrenagens que, associados a um cilindro, sustentam e originam o movimento giratório e de punção de um parafuso sem-fim colocado dentro do cilindro da máquina. A ação do parafuso sem-fim possui elevada importância neste processo, pelo que a sua morfologia respeita alguns critérios, nomeadamente os rácios L/D e de compressão. Os valores mais usuais destes parâmetros situam-se numa gama entre 15-20 para o rácio L/D e entre 2.5:1 - 4:1 para o rácio de compressão [8]. Na figura 4 é apresentado o esquema do parafuso, com mais detalhe. A zona de alimentação (*Feed zone*) do parafuso possui menor diâmetro do que a zona dianteira ou zona de doseamento (*Meter zone*). A zona intermédia, também designada por zona de compressão ou do fundido (*Melt zone*), é uma zona de transição onde existe um progressivo aumento do diâmetro do parafuso. Deste modo é reduzido o espaço entre o parafuso e o cilindro fomentando os mecanismos de fricção, corte e compressão do material, sendo gerado um calor adicional [9]. O parafuso possui, ainda uma válvula de paragem (ou retenção) que é fechada aquando da realização do movimento de punção, prevenindo o recuo do material fundido e aumentando a eficiência da pressão aplicada [8,9]. Normalmente as injetoras possuem uma capacidade de injeção a pressões superiores a 200 MPa [8]. Esta primeira unidade possui, ainda, uma tremonha ou boca de alimentação que alimenta a máquina com a matéria-prima, bandas de aquecimento no exterior do cilindro da injetora e um bico de injeção. Na unidade de fecho está colocado o molde que confere ao material injetado a forma final pretendida. Para além do molde esta unidade é normalmente composta por uma placa estacionária e um cilindro de fixação que sustentam o molde, juntamente com 4 barras de fixação e uma placa móvel e um cilindro hidráulico responsáveis pelo mecanismo de abertura do molde.

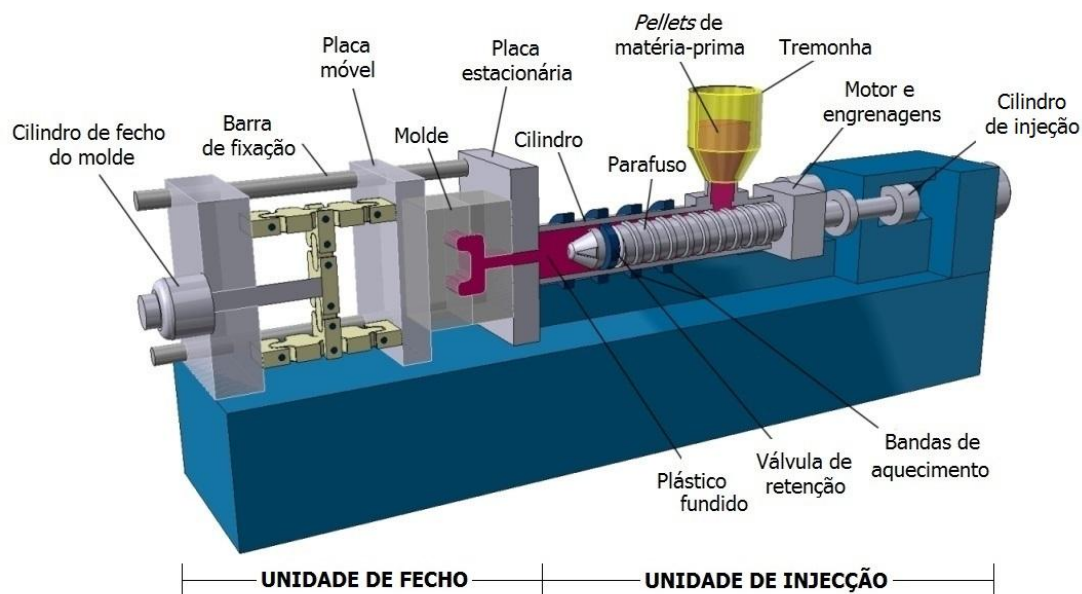


Figura 3: Ilustração de uma injetora de parafuso sem-fim utilizada atualmente [11].

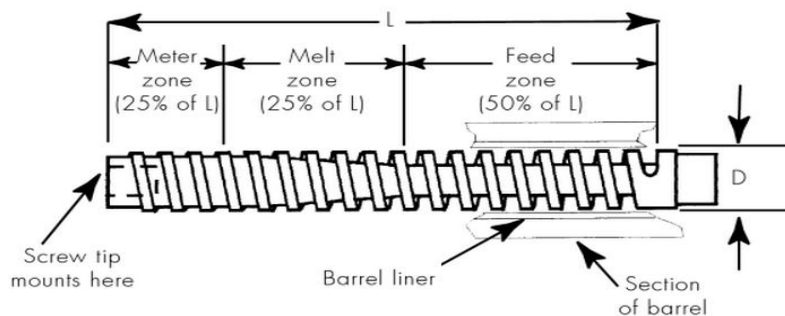


Figura 4: Esquema do parafuso normalmente usado no processo de injeção [9].

A moldação por injeção é um processo descontínuo, relativamente simples, frequentemente descrito por ciclo de injeção [6,12,13]. A injetora é inicialmente alimentada com a matéria-prima sob a forma de *pellets* pela tremonha. Sob a ação do parafuso sem-fim, as *pellets* são transportadas, trituradas, misturadas, plasticizadas e homogeneizadas ao longo do cilindro da injetora. O seu aquecimento, e consequente homogeneização, são assegurados por bandas de aquecimento colocadas nas paredes exteriores do cilindro, que promovem o amolecimento progressivo do polímero até a um estado fundido [6,12].

Na figura 5, ilustram-se as fases do ciclo de injeção do polímero fundido no interior da cavidade do molde:

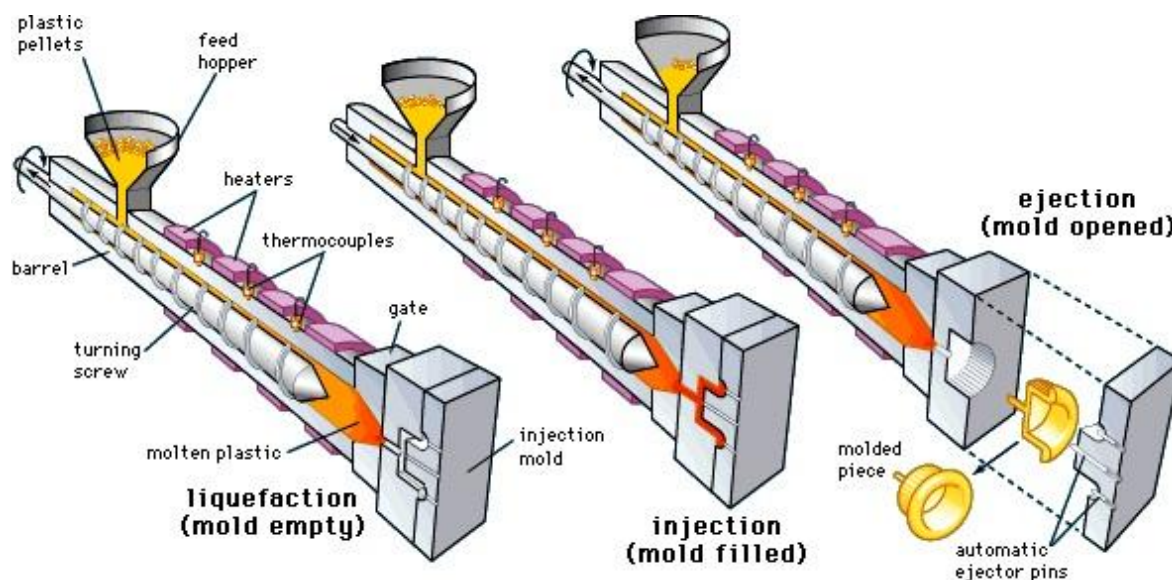


Figura 5: Fases do processo de injeção do material no molde [14].

- A primeira fase refere-se ao fecho do molde, que deve ser realizado no menor tempo possível, acautelando no entanto o encosto das duas partes do molde que deve ocorrer de forma a prevenir a danificação da superfície metálica do mesmo.
- Segue-se a fase de injeção do fundido na cavidade: o parafuso executa um movimento de punção segundo um perfil de velocidades definido no *software* da máquina, exercendo uma pressão no polímero fundido acumulado na sua frente, que o força a entrar no interior da cavidade do molde, que se encontra sob arrefecimento [6,12]. Nesta etapa deve ser controlada a pressão de injeção exercida



pelo parafuso no material (que é consequência da parametrização do perfil de velocidades de avanço do parafuso), tendo em conta que elevadas pressões podem reduzir o tempo nesta fase e, por consequência, o tempo de ciclo mas, por outro lado, podem levar à ocorrência de defeitos na peça final como rebarbas ou mau acabamento superficial [8]. Uma vez totalmente preenchida, a cavidade é mantida sob pressão de modo a compensar a retração do material com o rápido arrefecimento. Esta pressão denomina-se por pressão de compactação ou segunda pressão, e a sua aplicação é iniciada no ponto de comutação, que representa o ponto exato (em *mm*) no curso de avanço do parafuso no qual se realiza a transição da pressão de injeção para a segunda pressão. No final do avanço do parafuso, é deixada uma determinada quantidade de material fundido na sua frente, denominada por almofada, que tem por objetivo salvaguardar o impacto da frente do parafuso com o bico de injeção. Esta etapa é completada após se atingir o tempo necessário para o arrefecimento e solidificação dos gitos de alimentação do molde, inibindo-se o fluxo do material [6,8].

- c) Após esta etapa, o parafuso recua em movimento giratório até à posição inicial, exercendo uma contrapressão, enquanto ocorre o arrefecimento e solidificação do material injetado no molde e reposição de novo polímero fundido na frente do parafuso (dosagem). É também nesta fase que a injetora é novamente alimentada [8]. Esta etapa é prolongada pelo tempo necessário ao arrefecimento e solidificação do material, para que este possua a resistência mecânica necessária à sua extração do molde sem ocorrência de danos nas peças [6,12]. Esta é considerada uma etapa crítica no ciclo de injeção, sendo a que geralmente necessita de mais tempo até a sua conclusão, abrangendo quase metade do tempo de ciclo total [12,13]. O molde é normalmente aquecido por água, a uma temperatura muito inferior à registada para o material à saída do bico de injeção, promovendo um rápido arrefecimento da peça e reduzindo o tempo de ciclo, sendo a temperatura do molde um dos parâmetros essenciais neste processo. Esta é, portanto, uma etapa de extração de calor. Esta etapa pode ser otimizada com a escolha de materiais de elevada condutividade térmica para fabricação do molde que maximizem as transferências de calor.
- d) Por último, o molde é aberto e a peça é extraída do seu interior. A extração é normalmente realizada com a ação de pinos extratores, constituintes do molde, que retiram a peça e o gito do interior da cavidade. A este movimento dos extratores pode ser associado um *robot* para recolha das peças, realizando automaticamente a separação do gito e impedindo a queda das peças no tapete rolante após extração da cavidade. Existem, ainda, outros meios de extração das peças do molde, i.e. através de sopro de ar comprimido, por placa impulsora, por núcleo rotativo, etc. [15]. O molde é posteriormente fechado e todo o ciclo é repetido [6,8].

3.1.3. Variáveis operatórias do processo

Apesar da sua simplicidade, o processo de injeção compreende inúmeras variáveis, como por exemplo as condições de temperatura e pressão ambientais, a geometria e estado do molde, o tipo de material escolhido para injetar e as condições operatórias da máquina, cujo ajuste é



imprescindível para o correto funcionamento do processo e obtenção de um produto final conforme.

Os principais parâmetros operatórios são o perfil de temperaturas do cilindro, a temperatura do molde, a pressão de injeção que corresponde à pressão hidráulica aplicada ao parafuso para injeção do material no molde e a velocidade de rotação no recuo do parafuso [1,9,16].

O ajuste dos parâmetros da máquina é realizado de acordo com valores pré-definidos para várias condições operatórias como por exemplo temperaturas, velocidade, tempos e avanços/recuos (da injetora, do parafuso, do molde e dos extratores) referentes à injeção, abertura e fecho do molde e extração das peças. Relativamente ao molde, são ainda controlados parâmetros como a força de fecho do molde. Para além das principais variáveis referidas, existem muitas outras de suscetíveis de ajuste no *software* da injetora.

A pressão de injeção ou primeira pressão é controlada pelo perfil de velocidades de injeção do material no molde, ajustado no *software* da injetora. O ponto de comutação, em *mm*, corresponde ao ponto do avanço do parafuso em que ocorre a transição da primeira pressão para a segunda pressão, também denominada por pressão de compactação ou recalque, correspondente à pressão que é mantida sobre a cavidade até à solidificação dos canais de alimentação (gitos). É controlada ainda a quantidade de material a injetar através da definição do curso de injeção, que representa, o recuo do parafuso após injeção do material fundido na cavidade do molde. O curso de injeção e a velocidade de rotação do parafuso no recuo após injeção são responsáveis pelo controlo da dosagem. O tempo de plastificação resulta da velocidade de rotação do parafuso no recuo e da contrapressão, que representa a força exercida pelo material no recuo do parafuso para dosagem e é responsável pela homogeneização do material que é alimentado.

A almofada representa a quantidade de material alojada entre o parafuso e o bico, após injeção, impedindo o choque entre as duas partes metálicas. Esta é resultante do valor do curso de injeção no recuo do parafuso, ajustado no *software* da injetora, sendo normalmente adicionados um excesso de (por exemplo) 5 *mm* a esse parâmetro, os quais correspondem à almofada. A eventual variação deste parâmetro indica se o processo se encontra estável, permitindo perceber se é injetada na cavidade exatamente a quantidade de material que se programou na máquina.

Para monitorização da estabilidade do processo de injeção são avaliados, durante a produção, alguns parâmetros que, dada a sua finalidade, se denominam por parâmetros de controlo do processo de injeção. Exemplos desses são a almofada, o tempo de plastificação, a pressão de injeção e a pressão de compactação, já descritas. Todos estes possuem a particularidade de não poderem ser definidos na injetora, sendo consequência de outros parâmetros ajustados.

Para fusão do material, o cilindro da injetora é subdividido em várias zonas de temperatura entre a zona de alimentação até ao bico de injeção. A existência destas zonas leva a um aquecimento mais uniforme do material ao longo do seu avanço no cilindro, até à sua temperatura de fusão. Na zona de alimentação a temperatura é relativamente mais baixa, aumentando nas restantes zonas até às temperaturas recomendadas para a fusão do material. Com exclusão da zona de alimentação, as restantes zonas do cilindro possuem normalmente uma diferença máxima de temperatura entre si, na ordem dos 20 °C, sendo usualmente a temperatura do bico de injeção a mais elevada.

São ajustados ainda alguns parâmetros relativos ao tempo de ciclo, como o tempo de injeção, o tempo de arrefecimento e o tempo de ejeção [9,16]. O tempo de injeção é dependente das dimensões e geometria da peça a injetar, e corresponde ao tempo necessário à injeção do material no interior da cavidade. O tempo de arrefecimento é, como já foi dito, o parâmetro mais crítico de todo o processo pois, na maioria dos casos, é o mais longo. O arrefecimento ocorre em simultâneo



com a dosagem (recoo do parafuso e contrapressão), pelo que deve existir um compromisso entre o tempo de arrefecimento e o tempo de recoo do parafuso. O tempo de ejeção corresponde ao tempo de extração das peças do interior das cavidades, sendo por vezes introduzido um tempo de atraso do fecho do molde para a recolha dos gitos por parte de um *robot*.

O ajuste de todos estes parâmetros é um processo complexo que deve ter em atenção as características do polímero a injetar, a possível existência de cargas ou aditivos na composição e as propriedades pretendidas para o produto final. Durante anos e ainda hoje, o ajuste destes parâmetros é uma questão crítica no processo de injeção. Na maioria das empresas, adota-se uma lógica de tentativa-erro para determinação dos parâmetros ideais, o que representa um elevado desperdício de matérias-primas, perda de tempo de produção e custos acrescidos [17,18]. O desenvolvimento de métodos de análise, como o método *Taguchi* [17,18,19,20], tem tido uma especial contribuição para a resolução deste problema. Este método baseia-se num *software* para implementação de sistemas de injeção de alta qualidade e desempenho que permite a otimização de todos os parâmetros do processo de injeção e obtenção de plásticos de elevada qualidade [20].

De forma a facilitar o seu ajuste e o bom funcionamento do processo, os fornecedores da matéria-prima definem e divulgam, normalmente, na ficha técnica do produto os valores recomendados das temperaturas de fundido e do molde para cada material. Na tabela 1 são apresentados os valores recomendados de alguns parâmetros de processamento de dois polímeros usados no processo produtivo da Yazaki Saltano, o PBT reforçado com 15% de fibra de vidro, o *Crastin*[®] SK602 NC010, e a poliftalamida *Zytel*[®] HTN HPA LG2D da *DuPont*TM [21,22].

Tabela 1: Valores recomendados de variáveis de processamento do PBT reforçado com 15% de fibra de vidro, *Crastin*[®] SK602 NC010, e da poliftalamida, o *Zytel* HTN HPA LG2D, da *DuPont*TM [21,22].

Parâmetro	PBT	PPA
Intervalo de temperatura de fundido (°C)	240-260	320-330
Temperatura de fundido ideal (°C)	250	325
Intervalo de temperatura do molde (°C)	30-130	60-100
Temperatura do molde ideal (°C)	80	-
Tempo de secagem (desumidificação) (h)	2-4	6-8
Temperatura de secagem (°C)	110-130	100

A quantidade de parâmetros a ajustar e a sua elevada variabilidade explica a probabilidade de ocorrência de defeitos (rebarbas, peças incompletas, etc.) nos produtos finais que, por outro lado, podem também refletir outro tipo de constrangimentos como aqueles que derivam da geometria dos moldes e de oscilações nas características das matérias-primas fornecidas.

Em contexto industrial estes defeitos são normalmente resolvidos mediante ajustes das variáveis operatórias, tal como se ilustra na tabela 2.



Tabela 2: Possíveis causas e soluções industriais para os problemas reportados [12,16].

Problema	Causa possível	Solução industrial
Rebarbas	▪ Elevada temperatura no cilindro	✓ Reduzir a temperatura de fundido ✓ Reduzir a velocidade do parafuso
	▪ Elevada temperatura do molde	✓ Reduzir a temperatura do molde
	▪ Pressão de injeção muito elevada	✓ Reduzir a velocidade de injeção
Peças incompletas	▪ Baixa pressão de injeção	✓ Aumentar a velocidade/pressão de injeção
	▪ Baixa temperatura do cilindro	✓ Aumentar a temperatura de fundido
	▪ Baixa temperatura do molde	✓ Aumentar a temperatura do molde
	▪ Geometria do molde	✓ Mudar a geometria da peça ✓ Posicionar os canais de alimentação relativamente à zona problema

As rebarbas e as peças incompletas são exemplos de defeitos frequentes na moldação por injeção e que tipificam as condições opostas de algumas das variáveis atrás referidas. Os primeiros podem ser provocados por uma elevada temperatura de fundido ou temperatura do molde, condições propícias à elevada fluidez do material, ou por velocidades de injeção e consequente pressão de injeção muito elevadas [12,16].

O aparecimento de peças incompletas, por seu lado, tem como possíveis causas uma baixa temperatura de fundido ou baixa temperatura do molde, condições que não privilegiam a fluidez do fundido, ou baixas velocidades e consequente baixa pressão de injeção [12,16]. A geometria do molde, por sua vez, assume igualmente alguma relevância no contexto deste problema. A existência de zonas demasiado estreitas, necessárias à produção de peças com geometrias finas, e que podem ser de difícil acesso em condições nas quais o material se encontre pouco fluido, pode também explicar a dificuldade de preenchimento dessas cavidades.

No entanto não se deve excluir a possibilidade da variação das características da matéria-prima influenciar o normal funcionamento do processo e ocasionar peças não-conformes. Essa possibilidade, a observar-se, implicaria um constante reajuste dos parâmetros do processo, e por consequência, a ocorrência de mais defeitos.

3.2. Materiais poliméricos de interesse

Na indústria automóvel, na qual se inclui o fabrico de conectores elétricos, têm sido utilizados diversos materiais, denominados por polímeros de engenharia, como as poliamidas (PA), o poli(butileno tereftalato) (PBT), o poli(etileno tereftalato) (PET) e o polióxido de metileno (POM), também conhecido por poliacetal [23,24]. São também utilizados polímeros de engenharia de elevado desempenho, como as poliftalamidas (PPA) e o sulfeto de polifenileno (PPS). Na figura 6 é apresentada a pirâmide que hierarquiza os diferentes polímeros relativamente às suas características e adequação a aplicações de elevado desempenho, segundo a *DuPontTM* [25,26]. São também identificadas as suas marcas comerciais. O material em estudo no presente trabalho é a poliftalamida (PPA), que se insere na classe dos polímeros de engenharia semicristalinos de elevado desempenho.

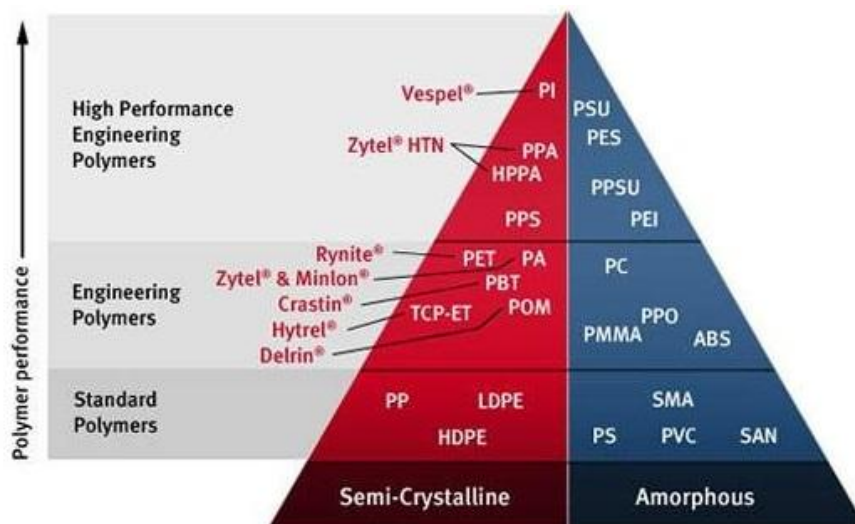


Figura 6: Pirâmide representativa do desempenho dos polímeros [25].

Nas últimas décadas tem-se registado um crescente interesse na aplicação de materiais poliméricos na indústria automóvel, em substituição de metais. Devido ao seu baixo peso associado a um baixo custo, essa substituição tem possibilitado drásticas reduções no peso dos veículos, levando a significativas reduções no consumo de combustível e inerentes emissões de CO₂ [23,24] e, portanto, a maiores ganhos energéticos, económicos e ambientais.

De uma forma geral, para aplicação em conectores elétricos para a indústria automóvel são requeridos materiais com resistência à inflamabilidade, resistência ao ataque químico (óleos e outros compostos suscetíveis de reagir com o material), estabilidade térmica (resistência às temperaturas de funcionamento do automóvel), propriedades mecânicas como resistência ao impacto e características de isolamento elétrico [23].

Na secção que se segue serão abordadas as poliamidas (PAs) e, em particular, as poliftalamidas (PPAs), devido ao seu maior relevo no contexto do presente trabalho.

3.2.1. Poliamidas e Poliftalamidas

As poliamidas foram inicialmente desenvolvidas pelo investigador químico W. H. Carothers, nos EUA na década de 1930, que ao serviço da *DuPont*TM registou a marca *Nylon*[®], nome pelo qual este polímero é hoje vulgarmente designado [24,27]. Atualmente, este é dos polímeros mais utilizados na indústria automóvel. Dados relativos ao ano de 2002 revelaram que a indústria automóvel consumiu cerca de 34% do volume de mercado global de poliamida [23], consumo este que, aplicado à substituição de peças metálicas, permitiu uma redução de peso até cerca de 50% e uma redução de custos até cerca de 30% [24].

Existem várias poliamidas com interesse e aplicação comercial como a PA11, PA12, PA46, mas no âmbito da aplicação em automóveis, os *Nylons* mais importantes são a PA6 e a PA66, constituindo essas a maior fatia do volume total de poliamidas produzidas [26]. Estas duas poliamidas são atualmente produzidas por diversas empresas entre as quais se podem destacar a *DuPont*, a *BASF*, a *Bayer*, a *Allied Signal* e a *DSM*, entre outras [28,29]. Entre estas, a *DSM* é a única que fabrica a PA46 [28].

O Nylon 66 foi a primeira poliamida importante, produzida pela reação entre o ácido adípico (AA) e a hexametilenodiamina (HMD) [26]. O Nylon 66 é um polímero semicristalino alifático, pois não possui nenhum grupo aromático ao longo da cadeia polimérica. É uma macromolécula com ligações amida. Na figura 7 estão representadas as estruturas dos Nylons 6, 66 e 46.

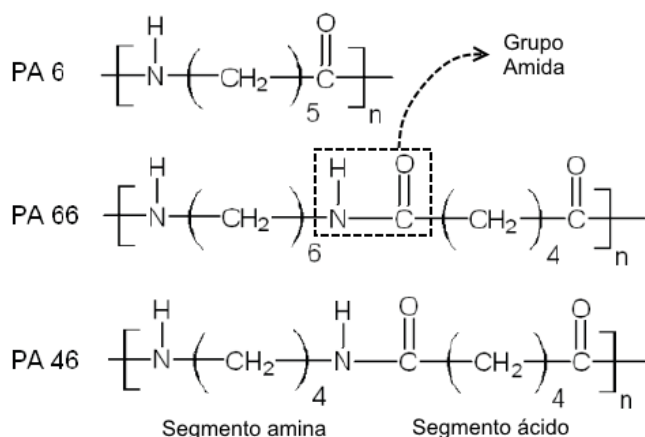


Figura 7: Estrutura da poliamida 6, poliamida 66 e poliamida 46 [26].

A sua numeração (“6”, “46”, “66”) é dada de acordo com o número de elementos carbono presentes nos dois segmentos da sua estrutura, i.e. o segmento amina e o segmento ácido. O grupo amida é responsável pelas fortes ligações ponte de hidrogénio entre as cadeias adjacentes [29]. Comparativamente à PA6 e PA66 (T_f (PA66) = 260 °C e T_f (PA6) = 223 °C) a PA46 possui um ponto de fusão (T_f) mais elevado, na ordem dos 295 °C, que se traduz em menor deformação sob a ação da temperatura [26,28]. Este facto é explicado pelo menor número de átomos de carbono no segmento repetitivo amina. Por exigir maiores temperaturas, o seu processamento é mais dispendioso.

As poliamidas reúnem um lote de propriedades interessantes, que possibilitam não só o fabrico de peças de *design* e geometrias complexas através da moldação por injeção, mas também as tornam ideais para responder às exigências da sua aplicação na indústria automóvel. Estas possuem, portanto, baixa densidade e facilidade de processamento, resistência ao ataque químico, baixa permeabilidade aos gases, baixa inflamabilidade, estabilidade e resistência térmica, propriedades mecânicas (dureza, resistência à flexão e tenacidade) e resistência à fadiga [29]. A sua estabilidade térmica possibilita a manutenção das propriedades mecânicas dos seus produtos mesmo a altas temperaturas [29], o que os tornam indicados para aplicações na indústria mecânica, elétrica, automóvel e química sempre que é necessário suportar tensões térmicas e mecânicas [29].

Contudo, o elevado valor de absorção de humidade dos Nylons 6 e 66, constitui uma limitação no seu processamento. Um elevado teor de humidade associado ao aumento de temperatura pode ocasionar a hidrólise do material, prejudicando as características físicas do material e, por consequência, a precisão dimensional. Para salvaguardar esta ocorrência, foram desenvolvidas injetoras com sistemas de ventilação nos cilindros. Por outro lado, a baixas temperaturas, a mesma percentagem de humidade pode favorecer o endurecimento do material.

As poliftalamidas (PPAs) são polímeros de engenharia semicristalinos que colmatam a lacuna de custo-desempenho existente entre os polímeros termoplásticos de engenharia como o policarbonato (PC), o *Nylon 66* alifático (PA), os poliésteres PET e PBT, o polióxido de metileno (POM) e os ultra polímeros de elevado custo como a poliamida-imida (PAI) e a poliariletercetona (PAEK) [23,26,27]. Estes polímeros foram desenvolvidos devido à necessidade de materiais resistentes às elevadas temperaturas de operação dos motores dos automóveis e de outras máquinas ou equipamentos que operam a elevadas temperaturas [26]. Esta evolução segue a linha da substituição das partes metálicas dos veículos de transporte, para redução de consumos de combustível e emissões de CO₂, e maior aproveitamento económico. Existem várias marcas comerciais deste polímero, entre as quais se podem destacar a *Zytel® HTN* da *DuPont*, a *Grivory™* da *EMS Grivory*, a *Amodel®* da *Solvay*, a *Admer®* da *Mitsui*, a *Rilsan® HT* da *Arkema* e a *Vestamid®* da *Evonik* [27,30].

Na literatura estes polímeros são frequentemente associados ao grupo das poliamidas. As poliftalamidas são poliamidas de elevado desempenho a altas temperaturas, que possuem na sua estrutura um anel aromático [26]. A ideia de substituir diácidos alifáticos por diácidos aromáticos na reação de formação das PPAs remonta a meados da década de 1950 [30]. A adição do anel aromático melhora significativamente as propriedades físicas (redução da absorção de água e percentagem de contração do material no molde), as propriedades mecânicas (módulo de Young e resistência ao impacto) e propriedades térmicas (aumento da temperatura de fusão e temperatura de deflexão térmica (HDT)) das poliftalamidas comparativamente às poliamidas alifáticas. O anel aromático é introduzido na estrutura do polímero através do ácido tereftálico (TPA) ou ácido isoftálico (IPA). Desta forma é conseguida uma combinação das funcionalidades da parte alifática (moldabilidade) e aromática (maior resistência mecânica e térmica) do polímero [27]. Na figura 8 é mostrada a reação química e compostos necessários para produção das poliftalamidas.

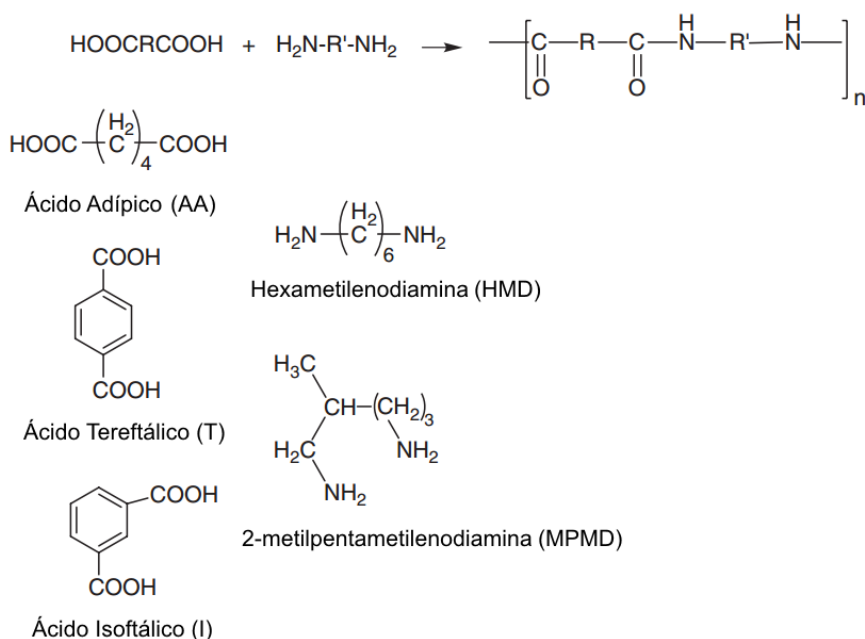


Figura 8: Reação química e compostos necessários para a produção das poliftalamidas [27].

A norma ASTM D5336 descreve as poliftalamidas como “poliamidas onde as quantidades de TPA ou IPA ou uma combinação das duas compreendem pelo menos 55% do peso molar da porção de ácido dicarboxílico das unidades de repetição estrutural na cadeia polimérica” [26,27].

Dependendo do peso molar e do ácido adicionado, as poliftalamidas podem assumir diversas estruturas, combinando vários segmentos. Na figura 9 são apresentadas as estruturas de vários tipos de PPAs possíveis.

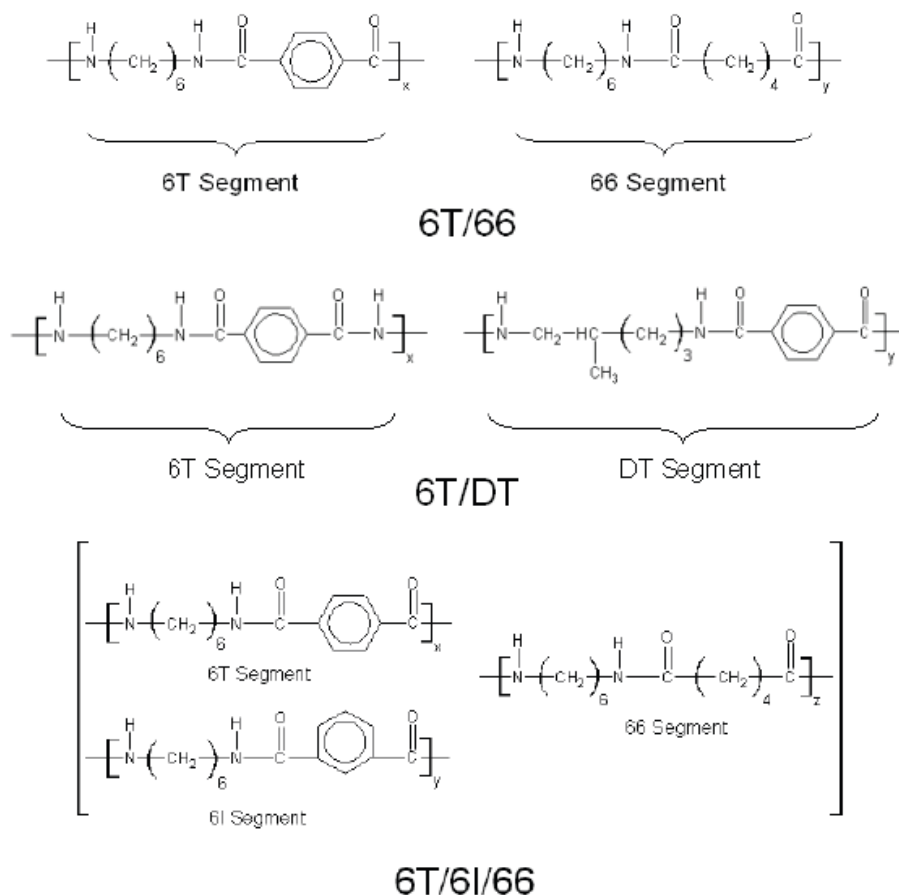


Figura 9: Estruturas dos vários tipos de poliftalamidas (PA 6T/66, PA 6T/DT, e PA 6T/6I/66) [26].

No caso da estrutura do tipo PA 6T/66, o segmento “6T” é produzido a partir da reação entre hexametilenodiamina (HMD), correspondendo ao número “6”, e o ácido tereftálico (TPA) que corresponde à letra “T”. O segmento “66” é produzido pela reação entre o ácido adípico (AA) e a hexametilenodiamina (HMD), a mesma que dá origem ao Nylon 66. O rácio entre os dois segmentos não é exatamente de 1:1. De facto, por definição da PPA, pelo menos 55% de ácido adípico na cadeia polimérica é substituída por TPA. Portanto, na fórmula química, o $x \geq 0,55$ e o $y = (1-x)$ [29]. No caso da estrutura PA 6T/DT, 100% do AA é substituído pela componente de TPA. Apesar disso, o segmento amina tem uma porção de HMD substituída por 2-metilpentametilenodiamina (MPMD), designado por “D” [26]. A estrutura de PA 6T/6I/66 é composta por 3 segmentos, produzidos por reações similares às anteriormente descritas, diferindo apenas na produção do segundo segmento pela reação de HMD com ácido isoftálico (IPA) [26].

A tabela 3 permite a comparação entre as propriedades das poliamidas e as poliftalamidas. O Zytel® HTN HPA-LG2D DN002 é uma PPA aditivada com lubrificante e estabilizador de calor. É o material em estudo no presente trabalho. O Zytel® 101 NC010 é um Nylon 66.

Tabela 3: Propriedades globais das PPA e PA comerciais da DuPont. ¹ - No 1º aquecimento; ² - PPA Amodel, em 24h [31]; ³ - Valor registado para o Zytel HTN54G15HSLR NC010 [32]. ⁴ - Valores gerais registados para os diferentes polímeros apresentados [33].

	Propriedade	PA66	PPA
GERAIS	Densidade (g/cm ³)	1,14	1,14
	Absorção de humidade (%)	2,6	0,65 ²
	Contração no molde (%), normal 2 mm	1,4	0,9
	Contração no molde (%), paralela 2 mm	1,4	1,0
MECÂNICAS	Tensão de rutura (MPa)	82	70
	Elongação à rutura (%)	4,5	4,6
	Módulo de Young (MPa)	3 100	2 700
	Módulo de flexão (MPa)	2 800	2 350
	Resistência ao impacto Charpy a 23 °C, com incisão (kJ/m ²)	5,5	18
TÉRMICAS	Temperatura de fusão, 10 °C/min (°C)	262	310 ¹
	Condutividade térmica ⁴ (W/m K)	0,23	0,15
	Difusividade térmica ⁴ (m ² /s × 10 ⁷)	1,29	0,92
	HDT a 0,46 MPa (°C)	200	160
	HDT a 1,80 MPa (°C)	70	95
	CLTE normal, 23-55 °C (10 ⁻⁴ /°C)	1,1	0,8
	CLTE paralelo, 23-55 °C (10 ⁻⁴ /°C)	1,0	0,9
ELÉTRICAS	Resistividade à superfície (Ω)	10 ¹²	10 ¹⁵
	Resistividade volumétrica (Ω.m)	10 ¹³	10 ¹³
	Permitividade relativa 1 MHz	3,5	-
	Fator de dissipação 1 MHz (10 ⁻⁴)	180	150 ³
Referências		[34,35]	[19]

As poliftalamidas possuem baixa percentagem de absorção de água, resolvendo o problema imposto pela maior percentagem de absorção de água dos *Nylons* alifáticos [2,26], fator limitante do processamento e das propriedades dos produtos finais. Desta forma, é reduzido o tempo de desumidificação que antecede o seu processamento por injeção e são reduzidas as prováveis repercussões nas propriedades físicas e mecânicas das peças produzidas [2]. É, ainda, favorecida a sua resistência à hidrólise e ao ataque químico por solventes ou outros compostos orgânicos [23,26]. O conjunto de todos estes fatores resulta numa superior estabilidade dimensional das peças processadas com PPA. Por conseguinte, são prevenidas possíveis flutuações nas propriedades físicas e químicas do material sob diferentes temperaturas de serviço [2,26] e obtidas peças com superior resistência mecânica. As PPAs apresentam mais baixa percentagem de contração no molde, em ambas as direções, comparativamente às PAs, justificada exatamente pela maior rigidez imposta pela presença do anel aromático na sua estrutura polimérica.

As PPAs em estudo apresentam menor tensão de rutura, menor módulo de Young e menor módulo de flexão, comparativamente à PA. Em contraste com estas propriedades, as PPAs apresentam maior percentagem de elongação à rutura, embora ligeira, e maior resistência ao

impacto de Charpy com incisão. Estes dados demonstram-nos que o material em estudo possui no geral menor rigidez mas superior tenacidade, comparativamente à PA. Esta natureza deve-se à possível existência de elastómero na composição da PPA, a qual não é inteiramente conhecida.

As forças intermoleculares impostas pela adição do anel aromático à estrutura polimérica das PPAs conferem a este polímero uma superior temperatura de fusão face às PAs, na ordem dos 305 °C [36]. O anel aromático torna o polímero mais resistente à fadiga térmica, mantendo as suas propriedades físicas e mecânicas a temperaturas de operação superiores. A sua temperatura de deflexão térmica (HDT) sob carga aplicada é, portanto, superior ao registado para os *Nylons* alifáticos [24], podendo suportar temperaturas da ordem dos 70 °C no caso da PA, e 95 °C no caso das PPAs, sob uma carga de 1,8 MPa. Ainda quanto às propriedades térmicas, é de notar o baixo coeficiente de expansão térmica linear (CLTE) destes materiais, que é inferior a $0,8 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ no caso das PPAs. A difusividade térmica (D_T) é uma importante propriedade na análise do comportamento térmico do material perante variações de temperatura externas. É traduzida pelo quociente entre a condutividade térmica (k) e o produto da densidade (ρ) e o calor específico (C_p) do polímero (equação 1) [37].

$$D_T = \frac{k}{\rho \times C_p} \quad (1)$$

No contexto do processo de injeção, esta mede a rapidez com que um determinado material se adapta à temperatura mais baixa promovida pelo molde, i.e. quanto mais elevado o valor de difusividade térmica, mais rápido é o arrefecimento do material no interior do molde. Visualiza-se que as PPAs possuem um valor de difusividade térmica na ordem dos $0,92 \text{ m}^2/\text{s} \times 10^7$, que é inferior ao das PAs ($1,29 \text{ m}^2/\text{s} \times 10^7$), o que significa uma mais lenta variação da temperatura do fundido e, portanto, um arrefecimento mais lento do material na cavidade do molde.

A aplicação destes materiais em conectores destinados ao sistema elétrico dos automóveis exige boas propriedades de isolamento elétrico. Note-se que as propriedades elétricas de ambos os polímeros são semelhantes. Estes polímeros são caracteristicamente materiais de isolamento elétrico que possuem elevados valores de resistividade elétrica tanto na superfície (na ordem dos $10^{15} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ para as PPAs e $10^{12} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ para a PA) como em volume (na ordem dos $10^{13} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ para ambos os polímeros) e baixos fatores de dissipação a elevadas frequências (1 MHz), na ordem dos 0,015 para as PPAs e dos 0,018 para a PA.

O carácter semicristalino das PAs e das PPAs confere-lhes boa resistência ao ataque químico, mantendo-se a sua elevada performance nas condições de serviço impostas pela aplicação na indústria automóvel. A figura 10 ilustra a retenção da tensão de rutura do *Zytel® HTN* com 35% de fibra de vidro face à PA 66 com a mesma percentagem de reforço e à PA 6T/6I/66 com 33% de fibra, quando expostos a vários compostos químicos. As PPAs apresentam elevada resistência ao ataque químico através do contacto com óleos do motor, óleos da transmissão, óleos da direção, cloreto de zinco a 10% e combustível de metanol a 15% [38].

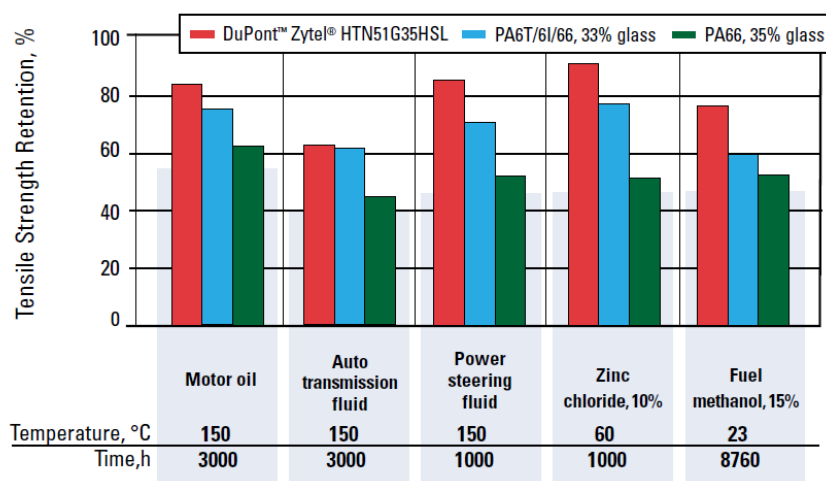


Figura 10: Resistência ao ataque químico das PPA em aplicações na indústria automóvel, expressa através da retenção da tensão de rutura (%) [38].

Estes polímeros são fundamentalmente aplicados na produção de componentes para a indústria automóvel, incluindo nesta os seus sistemas eletrónicos, nas zonas do automóvel de maior exigência térmica como os motores, na indústria elétrica e eletrónica e noutras aplicações de elevada exigência térmica [23,29,30]. São ainda aplicados na indústria de embalagem para produtos alimentares, filmes poliméricos para a agricultura, indústria têxtil, medicina e artigos de desporto [29]. O seu elevado interesse em todos estes sectores prende-se não só com a sua baixa densidade (cerca de 1,14 g/cm³), mas também com o compromisso de alto desempenho e baixo custo [29] que as suas propriedades permitem.

3.3. Características reológicas e térmicas da matéria-prima

O controlo do processo na etapa de arrefecimento e cristalização é importante para a obtenção de produtos finais conformes, sem defeitos, e com propriedades otimizadas.

Sabe-se que a etapa de arrefecimento e solidificação do material no molde possui grande influência na sua cristalização, podendo levar a possíveis alterações de volume no polímero e das propriedades mecânicas das peças produzidas. É, portanto, necessário um ajuste rigoroso das características reológicas do material, por via a controlar o comportamento do material na cristalização, diminuindo a ocorrência de possíveis defeitos no processo.

O estudo do comportamento dos materiais, tanto reológico como térmico, durante a etapa de arrefecimento e cristalização é importante para otimizar a eficiência do processo de injeção tanto em termos energéticos e económicos, podendo ser conseguidas reduções nos tempos de ciclo de injeção e aumentos na cadência de produção, como em termos de qualidade e desempenho das peças finais produzidas.

Na secção que se segue serão abordadas as características reológicas e de comportamento térmico dos polímeros semicristalinos termoplásticos, grupo ao qual pertencem as poliftalamidas (PPA) em estudo.



3.3.1. Características reológicas do fundido

A reologia ocupa-se do estudo do comportamento de deformação e escoamento de corpos sólidos ou fluídos (líquidos e gases) [39]. Esse comportamento é dependente das características intrínsecas do material, como a sua estrutura molecular, e das condições de processamento do material.

A estrutura molecular do polímero reflete-se na sua massa molecular que pode ser determinada indiretamente através da medição da viscosidade (em cm^3/g) num viscosímetro capilar. A viscosidade pode ser definida pela resistência que o fluido (neste caso o polímero fundido) oferece ao escoamento, num determinado meio [40]. Esta resistência é uma função da massa molecular do polímero, isto é: polímeros com maior massa molecular possuem maior viscosidade intrínseca e vice-versa [41].

A dependência entre a viscosidade intrínseca (η) (expressa em Pa.s) e a massa molecular média (M) do material pode ser expressa pela equação de Mark-Houwink (equação 2).

$$[\eta] = K \times M^\alpha \quad (2)$$

M pode assumir diferentes designações como M_n (massa molecular numérica), M_w (peso molecular) ou M_v (massa molecular viscosimétrica), dependendo do método de determinação [42,43].

A análise da viscosidade de um material polimérico possibilita o estudo da sua história térmica, i.e. a degradação térmica provocada pela submissão a ciclos térmicos anteriores. Para um material manter as suas características e o seu bom desempenho, a diferença entre a viscosidade do material analisado e a viscosidade do material virgem não deve configurar uma queda superior a 30% [41].

O comportamento reológico de um polímero, em contexto industrial, é caracterizado pelo índice de fluidez (MFI), também designado por rácio de fluidez (MFR) [44,45]. Este parâmetro quantifica a quantidade de material que flui através do orifício do tubo capilar do instrumento de medida, sob aplicação de uma carga e temperatura constantes, durante um determinado tempo. O resultado é normalmente traduzido em g/10min. Quanto menos viscoso (i.e. mais fluido) estiver o polímero nas condições de ensaio, maior será a quantidade de polímero que flui e, por conseguinte, maior será o MFI do mesmo. Através da quantidade de massa que flui através do capilar é possível prever de forma simples e rápida o comportamento reológico do material fundido durante o processo de injeção [45,46].

Os valores da carga e temperatura aplicados nesta medição variam com o polímero e suas características intrínsecas, como a cristalinidade e a temperatura de fusão, existindo valores de referência nas normas ISO para este teste. Em alguns casos, o tamanho do orifício do capilar pode também variar. No caso específico das PPAs, não foram encontrados na norma valores de referência para estes parâmetros.

Atendendo à dependência que a viscosidade apresenta relativamente à massa molecular (equação 2), o MFI é uma forma indireta de quantificar a massa molecular de um polímero e uma medida do inverso da viscosidade do fundido. Valores elevados de MFI estão assim associados a polímeros de baixa massa molecular [46].

O índice de fluidez pode também ser expresso em volume, traduzindo o volume de material fundido que flui através do capilar (MVR), sob a aplicação de uma carga e temperatura constantes, durante 10 minutos. Este parâmetro é normalmente expresso em $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ [45].

Na indústria a determinação do MFI é frequentemente utilizado como meio de controlo reológico da matéria-prima comprada ao fornecedor.

Efeito da adição de material reciclado

A adição de material reciclado à matéria-prima, bem como o número de ciclos de injeção a que este é submetido, são dados importantes para previsão do comportamento reológico do material durante a moldação por injeção e propriedades mecânicas dos produtos finais.

A tabela 4 mostra o efeito da adição de reciclado na reologia do polipropileno (PP), através da variação do seu índice de fluidez com a incorporação de material reciclado.

Tabela 4: Variação dos valores de índice de fluidez (MFI), em g/10 min, de amostras de PP com o rácio de PP virgem: material reciclado [47].

Rácio de PP virgem: reciclado	Índice de fluidez (MFI) (g/10 min)		
	Amostra I	Amostra II	Amostra III
90:10	2,17	2,18	2,18
80:20	2,19	2,20	2,22
70:30	2,21	2,21	2,23
60:40	2,23	2,25	2,26

Por sua vez, a figura 11 mostra a dependência do índice de fluidez com o número de ciclos térmicos (de processamento) aos quais uma determinada amostra de polipropileno foi submetida, tendo em consideração que o ponto no 0 (zero) do eixo xx corresponde ao MFI da amostra de PP virgem.

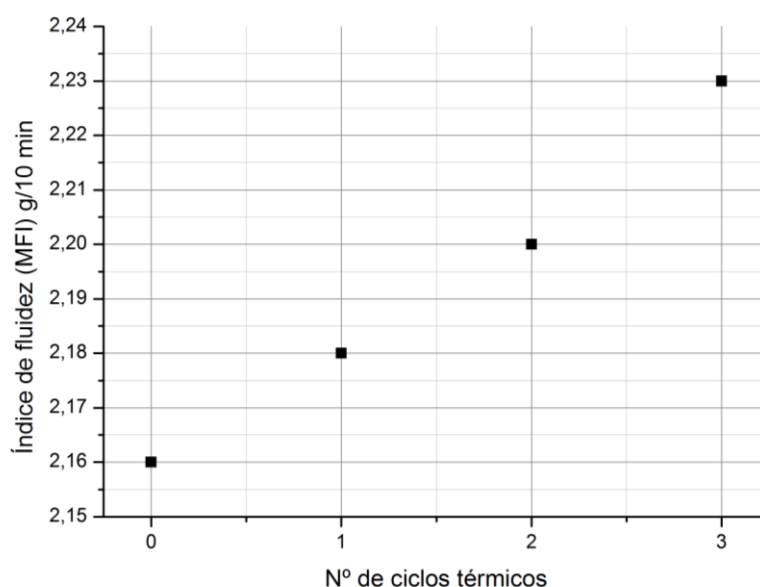


Figura 11: Variação do índice de fluidez (MFI), em g/10 min, de amostras de PP com o número de ciclos térmicos [47].

Com os dados apresentados, percebe-se a clara influência da incorporação de material reciclado na reologia de materiais poliméricos. O MFI do polipropileno é aumentado, i.e. apresenta maior fluidez, com o incremento do teor de material reciclado adicionado à matéria-prima virgem. O material reciclado possui cadeias de menor tamanho devido à degradação sofrida em ciclos térmicos anteriores, com a quebra de ligações nas cadeias do polímero. Compreende-se, da mesma forma, que o MFI do polipropileno é incrementado com o aumento de ciclos térmicos de processamento a que uma determinada amostra é submetida, que se justificada pela degradação do polímero provocada pelas tensões de corte e impacto térmico do processo de moldação por injeção [47,48].

O polipropileno é um termoplástico semicristalino, com a diferença de pertencer à classe dos polímeros comuns, como foi mostrado na figura 6. No entanto, os dados apresentados poderão ser uma indicação de qual o efeito da incorporação de material reciclado em polímeros termoplásticos semicristalinos, como é o caso das poliftalamidas em estudo.

Numa outra referência [49] foi visto que com a adição de material reciclado e aumento do número de ciclos térmicos a que um polímero é submetido, existe maior suscetibilidade de alteração das suas propriedades físicas, nomeadamente aumento da sua fluidez (MFI) e da sua transparência.

A figura 12 ilustra a variação da percentagem de retenção da tensão de rutura com o número de ciclos térmicos, para diferentes teores de material reciclado adicionado.

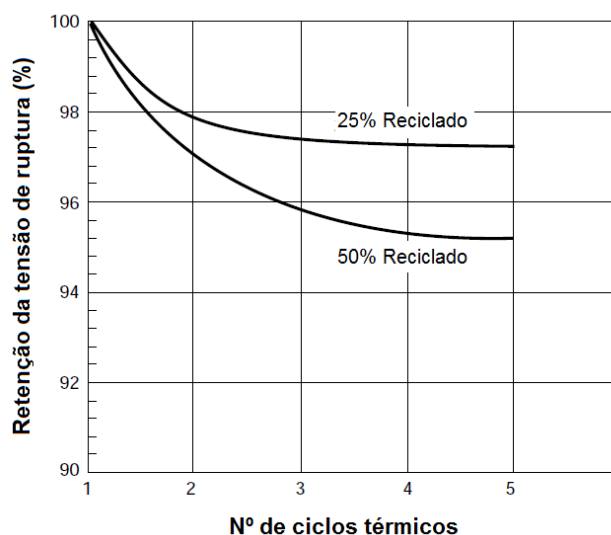


Figura 12: Relação entre a % de retenção da tensão de rutura dos produtos finais e o nº de ciclos térmicos para diferentes teores de material reciclado adicionado ao Zytel®HTN [50].

Observa-se a diminuição da tensão de rutura com o incremento do teor de material reciclado adicionado, embora a diferença seja apenas na ordem dos 2%. Com o aumento do número de ciclos térmicos, especificamente acima dos 4 ciclos térmicos, a curva evolui para um patamar, que significa que a tensão de rutura estabiliza, deixando de diminuir com ciclos térmicos posteriores.

No guia de moldagem do Zytel®HTN é aconselhado o uso de uma percentagem máxima de 25% de material reciclado, para manutenção das suas propriedades mecânicas como tensão de rutura, alongamento à fratura e resistência ao impacto. A incorporação de material reciclado em

percentagem superior à aconselhada prejudica todas estas propriedades devido à maior degradação originada pela quebra de ligações das cadeias da estrutura polimérica promovidas pelos ciclos térmicos aos quais o material foi submetido [50].

No processo industrial existem por vezes flutuações na quantidade de material reciclado adicionado à matéria-prima, dificilmente monitorizadas. Devido a este facto, é provável a flutuação da viscosidade do fundido e necessário o constante reajuste dos parâmetros do processo de injeção para manter a qualidade das peças produzidas [51].

Efeito da humidade nas PPAs

A existência de humidade na matéria-prima pode ter consequências adversas nas suas características reológicas, no seu comportamento na moldação por injeção e na obtenção de peças conformes. Embora dependente da sua estrutura molecular, a absorção de humidade por parte de um polímero depende do meio a que está exposto: imerso em água ou em outro líquido ou exposto ao ar. No caso de se encontrar imerso é importante considerar a temperatura da água ou do líquido, e no caso de estar exposto ao ar é necessário conhecer a temperatura e percentagem de humidade relativa do ar.

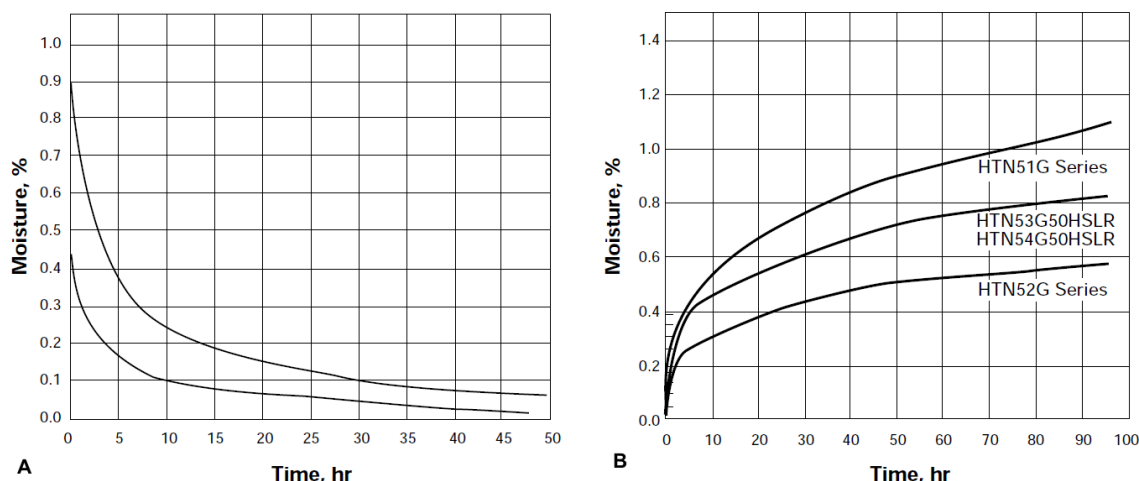


Figura 13: Variação do teor de humidade de quando expostas a diferentes condições: A- Variação da humidade das PPAs durante a secagem a 100 °C (curva inferior) e em condições de ponto de orvalho a -40 °C (curva superior); B- Absorção de humidade, em ar a 23 °C com 50% RH, por vários tipos de PPA da DuPont com incorporação de fibra de vidro [50].

As PPAs são polímeros higroscópicos devido à existência de ligações pontes de hidrogénio ao grupo amida [27]. Por esse motivo requerem uma etapa prévia de secagem antes de serem injetadas. Na figura 13A apresentam-se as curvas de secagem da PPA Zytel HTN à temperatura de 100 °C e a um ponto de orvalho de -40 °C. Para esta PPA o valor recomendado para a percentagem de humidade deve situar-se abaixo de 0,1%, para se garantirem as condições adequadas de processamento [50,51]. A figura 13B ilustra o comportamento higroscópico deste material, reforçado com fibra de vidro, através da variação do teor de humidade em função do tempo, quando submetido ao ar a 23 °C com 50% de humidade relativa. Considerando que a percentagem de humidade absorvida diminui com a adição de agentes de reforço, devido ao favorecimento de uma maior cristalinidade [52,53] e consequente aumento das forças intramoleculares entre as

cadeias semicristalinas, o comportamento higroscópico das PPAs acentuar-se-á na ausência de qualquer agente de reforço na sua composição, como é o caso da PPA em estudo.

A etapa de secagem, realizada em condições devidas, é, portanto, bastante importante para a estabilização do processo.

A absorção de humidade pelas PPAs tem efeitos significativos em algumas das suas propriedades, designadamente a viscosidade e a temperatura de transição vítrea. Na figura 14 é apresentada a influência da humidade na viscosidade e no índice de fluidez (MFI).

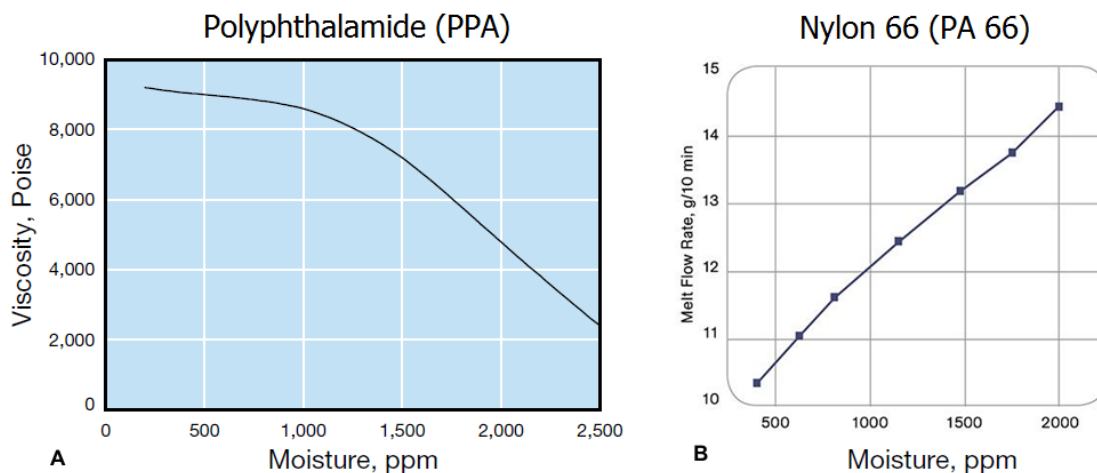


Figura 14: Influência da % de humidade existente na matéria-prima na sua reologia. A- Relação entre viscosidade (Poise) e humidade (ppm) das PPA Amodel [51]; B- Relação entre índice de fluidez (g/10 min) e humidade (ppm) das PA66 [54].

Pela análise dos dois gráficos, é perceptível a variação destes parâmetros com o aumento da humidade do polímero, traduzida pela diminuição da viscosidade das PPA Amodel (14A) [51], e pelo aumento do índice de fluidez da PA66 (14B). Uma vez que estas duas propriedades reológicas variam em sentido inverso, como já foi referido, os dois gráficos traduzem comportamentos semelhantes com a variação da humidade.

Na figura 15 é apresentada a variação da temperatura de transição vítrea (T_g) em função da humidade relativa do material, comparando-se a PA66 com as PPAs Amodel.

É clara a maior temperatura de transição vítrea (T_g) das PPA face à PA66, mesmo com o aumento da percentagem de humidade relativa do ar. Contudo, numa outra análise, é perceptível a perda da T_g com o aumento da percentagem de humidade relativa, em ambos os polímeros. Em condições de 100% de humidade relativa, nas PPAs é registada uma perda da T_g em aproximadamente 90 °C, inferior à perda registada na PA66, em aproximadamente 110 °C. Nas condições de percentagem de humidade relativa favoráveis ao processo de injeção (< 0,1%), a T_g das PPAs situa-se nos 115 °C e a T_g da PA66 nos 60 °C [31].

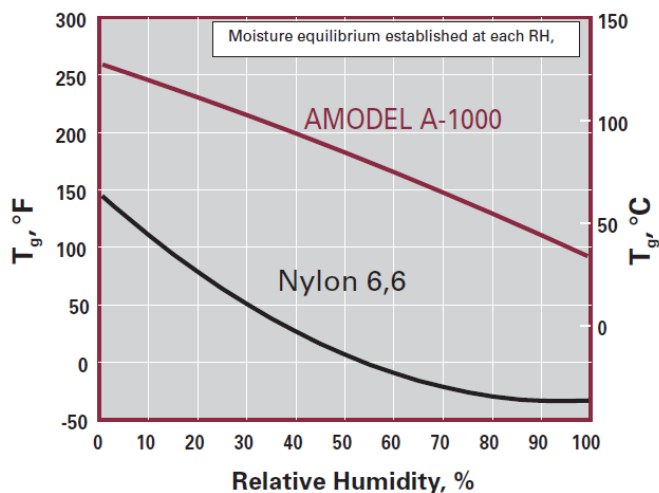


Figura 15: Influência da % de umidade relativa na temperatura de transição vítrea (T_g) das PPA Amodel, em comparação à PA 66 [31].

3.3.2. Comportamento térmico do material

O conhecimento das características térmicas do material é importante para previsão do seu comportamento quando submetido ao processo de injeção. Este comportamento é dependente da estrutura molecular e da composição química do material em estudo.

Na figura 16 apresenta-se a variação da temperatura de fusão (T_f) de um polímero com a variação do seu peso molecular (M_w).

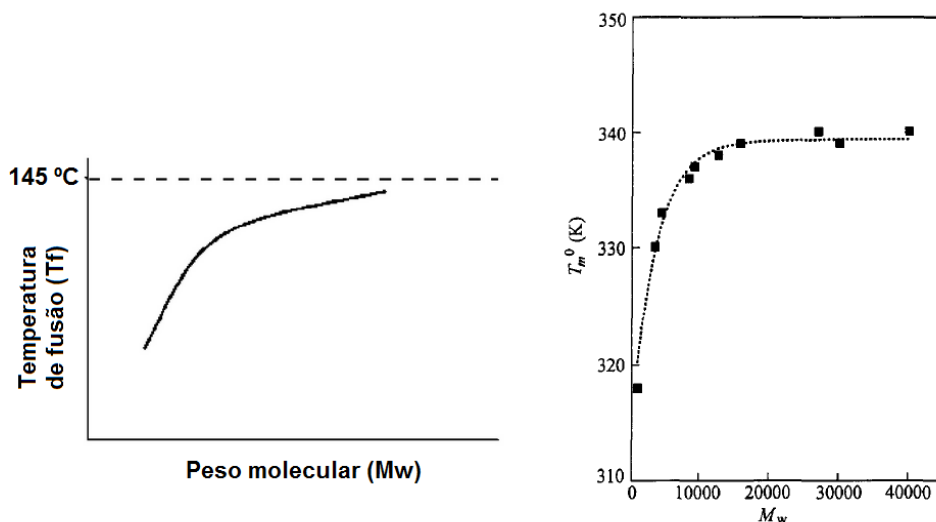


Figura 16: Representação da variação da temperatura de fusão (T_f) com o peso molecular (M_w). À esquerda: Relação entre T_f e M_w no polietileno [55,56]. À direita: Curva representativa desta variação na PCL [57].

A curva à esquerda representa a dependência entre temperatura de fusão e o peso molecular da série alcanos (à esquerda), à qual se pode inserir o polietileno [55,56]. A curva à direita é representativa dessa mesma variação para a poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Ambas as curvas demonstram que existe efetivamente variação da temperatura de fusão com a variação do peso molecular.

Nas curvas apresentadas na figura 16 é visto que polímeros com baixo peso molecular fundem a temperatura mais baixa, em relação à sua temperatura de fusão teórica. Polímeros com menor peso molecular possuem menor quantidade de longas macromoléculas na sua estrutura comparativamente com polímeros de maior peso molecular, pelo que não é necessário fornecer tanta energia para a sua separação [58]. Nota-se, também, que para maiores pesos moleculares é atingida uma maior estabilidade térmica, i.e. menor variação da temperatura de fusão com o aumento do peso molecular, ilustrada pelo patamar de temperatura de fusão visível na curva da PCL a partir de um peso molecular (M_w) de 15000.

Não foram encontradas informações na literatura representativas da variação entre peso molecular e temperatura de fusão para o polímero em estudo. No entanto, as imagens apresentadas são indicativas de que pode existir variação da temperatura de fusão das poliftalamidas com a variação da massa molecular. Pela equação de Mark-Houwink (equação 2), foi visto que a viscosidade de um polímero varia com a variação do peso molecular. No contexto industrial, pretende-se que o material em produção não apresente variações de temperatura de fusão, por forma a garantir a estabilização das condições processuais. Por conseguinte, não é desejável que exista uma elevada variação da viscosidade da matéria-prima.

Na figura 17 é apresentada a relação entre a temperatura de fundido ($^{\circ}\text{C}$) de várias classes de Zytel[®]HTN e a sua viscosidade do fundido (Pa.s). A temperatura do fundido representa a temperatura que a que o material se encontra no seu estado fundido, i.e. acima do seu ponto de fusão.

É perceptível que, no geral, o declive das retas é similar, pelo que o efeito do aumento da temperatura de fundido na viscosidade do fundido do material será semelhante para as várias classes de Zytel[®]HTN.

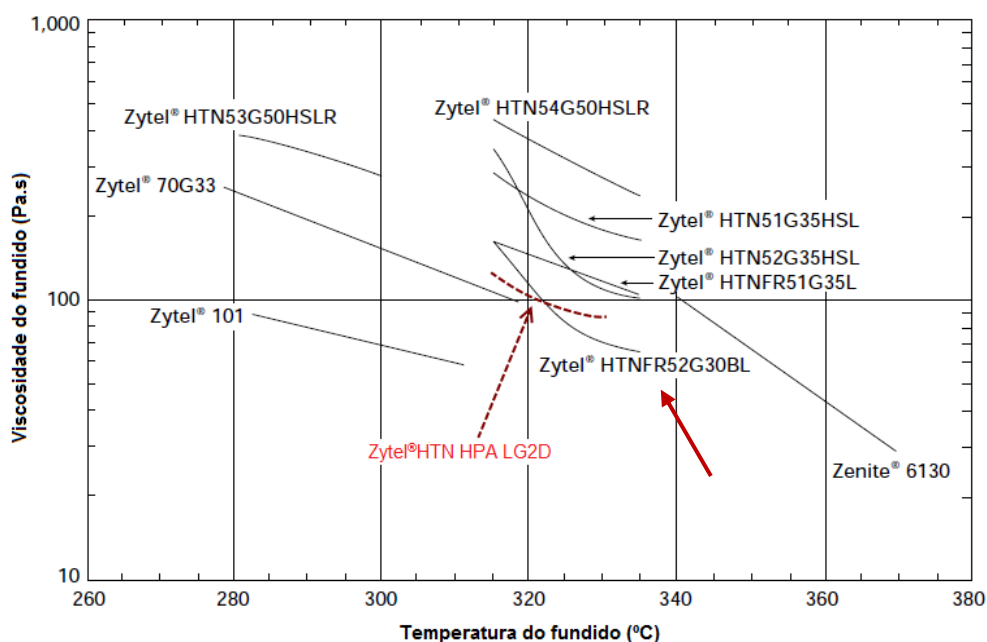


Figura 17: Efeito da temperatura de fundido ($^{\circ}\text{C}$) na viscosidade do fundido (Pa.s) de várias classes do Zytel[®]HTN [50].

A figura 17 mostra que, para todas as classes de Zytel[®]HTN representadas, a sua viscosidade de fundido diminui com o aumento da temperatura após ser atingida a temperatura de

fusão do polímero. O aumento da energia fornecida ao material, no seu estado fundido, diminui o atrito entre as cadeias poliméricas conferindo-lhes maior mobilidade [59] e, por consequência, diminuindo a sua viscosidade do fundido.

Por exemplo, no caso do Zytel[®]HTNFR52G30BL, após ser atingida a sua temperatura de fusão (tabelada de 310 °C), o aquecimento até à temperatura máxima recomendada (330 °C) para o processamento do material diminui drasticamente a sua viscosidade do fundido desde os 170 Pa.s (no início da reta) até aos 70 Pa.s (à temperatura máxima recomendada para o seu processamento). Na figura 17 não são apresentados dados reais relativamente a esta variação no polímero em estudo (Zytel[®]HTNHPA-LG2D). No entanto, seguindo a mesma lógica, estima-se que o seu traço se situe entre os 315-330 °C, considerando a sua temperatura de fusão de 310 °C e a temperatura máxima recomendada para o seu processamento de 330 °C, partindo de uma viscosidade inicial no intervalo dos 100-170 Pa.s, que corresponde ao intervalo de viscosidade que o fornecedor assegura fornecer esta matéria-prima.

Curva de análise térmica às PPAs

Na figura 18, estão patentes as curvas resultantes da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) ao Zytel[®]HTNHPA-LG2D, realizada pela DuPont.

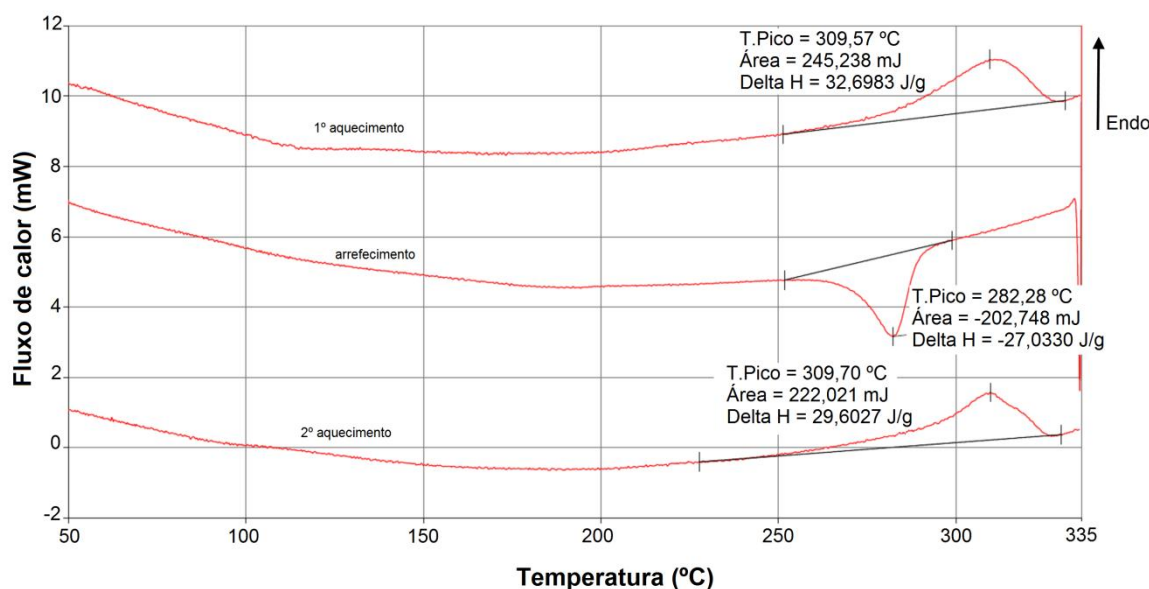


Figura 18: Curvas da análise térmica ao Zytel[®]HTNHPA-LG2D por DSC, obtidas pela DuPont, sob uma velocidade de aquecimento e arrefecimento de 10 °C/min, entre os 40-335 °C. Foi utilizada uma amostra com 7,5 mg.

Estas exibem o comportamento térmico do material quando submetido a um ciclo de aquecimento (1º aquecimento) seguido de arrefecimento, e após conclusão deste último, realização de novo aquecimento (2º aquecimento). Nesta são identificados vários picos que correspondem às transições de fase do material, nomeadamente a fusão (pico endotérmico) no aquecimento, e a cristalização (pico exotérmico) no arrefecimento.

No 1º aquecimento a fusão do material inicia-se aos 250 °C e termina aproximadamente aos 330 °C, ocorrendo o máximo do pico a temperatura próxima dos 310 °C, que corresponde à temperatura de fusão do material. No arrefecimento, a cristalização do material inicia-se ligeiramente abaixo dos 300 °C, registando-se o máximo do seu pico aos 282 °C, temperatura

correspondente à sua temperatura de cristalização. No 2º aquecimento a fusão inicia-se aproximadamente aos 230 °C e prolonga-se até à temperatura aproximada de 330 °C. O pico referente à temperatura de fusão situa-se nos 310 °C. Comparando os valores de entalpia, verifica-se que o valor de entalpia no primeiro aquecimento, de 33 J/g, é superior ao valor de entalpia obtido no 2º aquecimento, de 30 J/g. Esta diferença justifica-se pela maior energia que é necessário fornecer ao material sem história térmica (1º aquecimento).

Efeito da adição de material reciclado na cristalização

Como já foi descrito, a adição de material reciclado produz não só um efeito na reologia do polímero mas também no seu comportamento térmico, dadas as relações existentes entre as características reológicas e térmicas de um polímero.

Na figura 19 ilustra-se a influência da adição de material reciclado na etapa de arrefecimento e cristalização da PA 66.

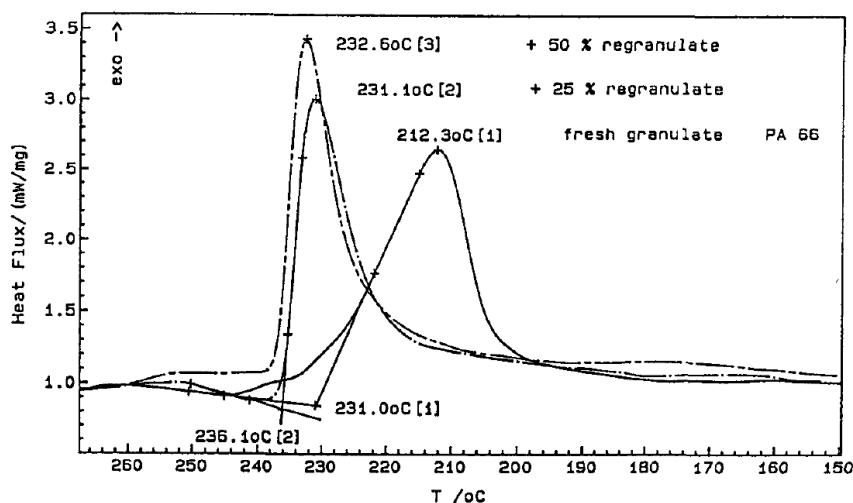


Figura 19: Curvas DSC da PA 66 no arrefecimento em função da % de material reciclado adicionado. 1- PA 66 sem reciclado; 2- PA 66 com adição de 25% de reciclado; 3- PA 66 com adição de 50% de reciclado [60]. Foi utilizada uma velocidade de arrefecimento de 20 °C/min.

Visualiza-se um aumento significativo na temperatura de cristalização do material quando é adicionado material reciclado. Foi reportado [60] que a adição de material reciclado a polímeros semicristalinos, como as PPAs, produz um efeito de nucleação semelhante à aditivção do polímero com agentes de nucleação.

Uma mais elevada a temperatura de cristalização, significa em termos práticos que o material inicia mais cedo a sua cristalização no arrefecimento. Da mesma forma, neste caso o material termina mais cedo a sua cristalização, não sendo necessário tanto tempo para o arrefecimento do material, permitindo a sua extração do molde em menos tempo.

4. Formulação do problema

O presente estudo debruça-se sobre os defeitos reportados pela Yazaki Saltano como as rebarbas, lances estendidos ou peças incompletas (figura 20), que podem ser, porventura, provocados por variações na reologia das PPAs. Dos mencionados, o defeito mais grave é a ocorrência de lances estendidos, uma vez que prejudicam diretamente a funcionalidade da peça.

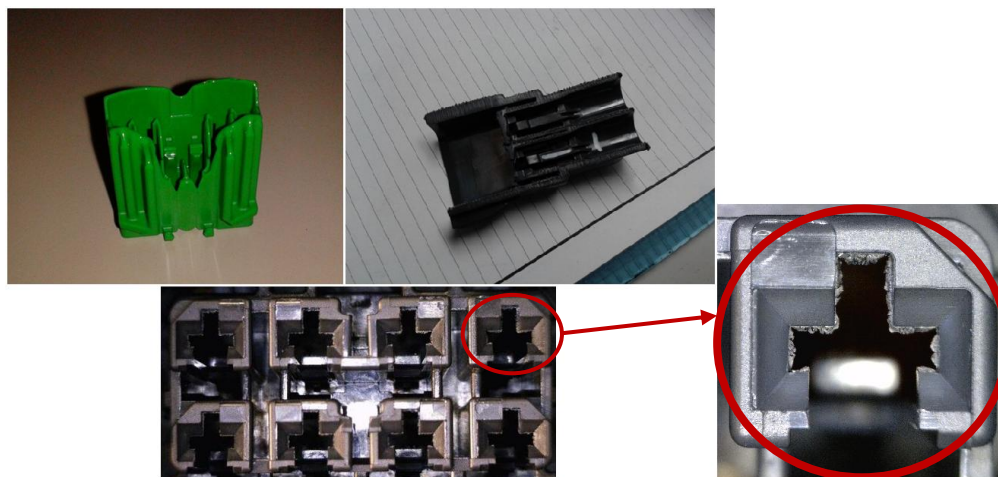


Figura 20: Exemplos dos defeitos reportados em várias peças obtidas na Yazaki Saltano. Em cima à esquerda: Peça incompleta. Em cima à direita: Peça (com corte) com lance estendido. Em baixo: Peça com rebarba.

As peças apresentadas na figura 21 são conectores plásticos integrantes do sistema elétrico de um automóvel. A peça assinalada com um visto (✓) é produzida na Yazaki Saltano com polifitalamida e foi uma das peças selecionadas para estudo âmbito deste trabalho. A peça ao lado é a sua complementar, que possibilita a conexão dos terminais no sistema elétrico (cablagem) do automóvel.

Housing Material: HPA

Poles	Male Housing	Female Housing
4	<p>7282-5595-10</p>	<p>7283-5595-10</p>

Figura 21: Imagens da peça estudada (à esquerda), e da peça que esta conecta no sistema elétrico do automóvel [61].

Este é um produto semiacabado, uma vez que a produção destas peças por injeção precede várias operações subsequentes de montagem do *front-holder* (peça branca representada nas figuras acima) e de ligação dos terminais elétricos aos pólos de cada peça. No caso da peça apresentada são ligados 4 terminais.

A ocorrência de lances estendidos configura um defeito que se pode descrever como alongamento ou estricção dos lances da peça que impede, posteriormente, a ligação dos terminais

elétricos. Em alguns casos pode permitir uma ligação deficiente que, se não detetada, pode causar severos danos materiais e humanos. Um dos exemplos mais críticos da repercussão deste defeito é a falha no acionamento de um sistema de *airbag* de um automóvel no momento de um acidente.

Este defeito não ocorre com elevada frequência na empresa, o que torna a sua rastreabilidade algo complicada, visto que é impossível a inspeção da totalidade (100%) das peças produzidas na empresa. Por este motivo, esse defeito pode ocorrer e não ser imediatamente detetado após a produção da peça. A sua deteção ocorre, normalmente, na operação posterior de ligação dos terminais, dada a impossibilidade de ligação do terminal na peça com defeito. No entanto, persiste a possibilidade de este defeito não ser detetado devido a, como se referiu, ser possível a ligação dos terminais, embora de forma deficiente, o que é mais grave.

Na figura 22 é apresentada a vista de corte do mesmo produto, ilustrando os terminais elétricos, os lances dos conectores (a cinzento escuro) e a ligação dos terminais elétricos aos conectores plásticos. Os lances são pequenas "ponteiros" plásticas no interior dos conectores que impedem o retorno dos terminais elétricos, após a sua ligação ao conector.

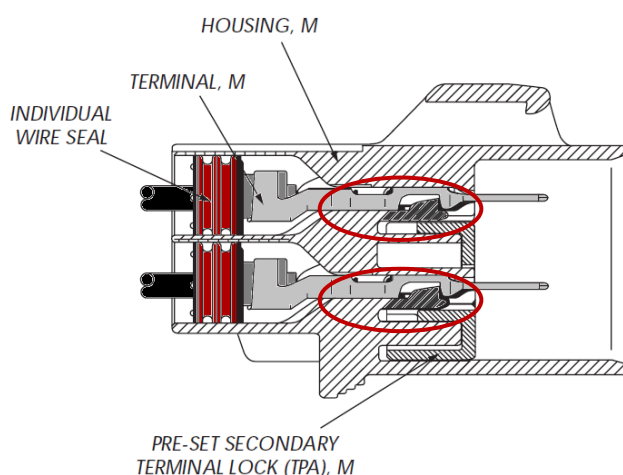


Figura 22: Vista de corte do conector apresentado na figura 21, para ilustração da ligação dos terminais elétricos [61].

A causa exata da ocorrência deste tipo de defeito não é conhecida, mas colocaram-se várias hipóteses: a injeção com um lote de matéria-prima de menor viscosidade pode fazer com que o material fique "agarrado" em determinadas zonas dos postigos da cavidade do molde e, no momento da extração, ocorra essa estricção; uma outra hipótese pode estar associada à insuficiente cristalização do material e, no momento da extração, a zona dos lances possuir menores propriedades mecânicas, i.e. maior alongamento à fratura, e por tração ser provocada a estricção. Como é evidente, a ocorrência deste tipo de defeito é sempre associada a um estado de maior fluidez do material na extração que pode ser provocado tanto pelo facto do material de origem possuir características reológicas de menor viscosidade como por ação de excesso de temperatura no processamento que não seja acompanhado de um correto ajuste das condições de arrefecimento. No contexto do presente estudo, equaciona-se a hipótese deste tipo de defeito poder resultar do facto de se processarem matérias-primas, isto é lotes de PPA, com valores de viscosidade próximos do limite inferior.

A ocorrência de rebarbas poderá estar igualmente associada a uma baixa viscosidade do material. Nestas condições o material pode preencher zonas da cavidade do molde com pequenos defeitos, que não seriam preenchidas se o material possuísse superior viscosidade. A rebarba pode

ser provocada igualmente pelo estiramento, no momento da extração, do material que se aloja nessas zonas da cavidade com imperfeições.

Contrariamente, a origem de peças incompletas está associada a uma maior viscosidade do material (valor próximo do limite superior), que impede que sejam preenchidas zonas da cavidade de baixa espessura. No entanto, nos produtos apresentados, a ocorrência deste tipo de defeitos na YSE é esporádica, estando frequentemente associada a mudanças nos parâmetros de injeção.

O fornecedor da matéria-prima apenas disponibiliza à empresa certos dados de cada lote de matéria-prima como a sua viscosidade e percentagem de H_2O , informação essa que a empresa usa apenas para verificar se os valores se encontram dentro dos limites referência. A empresa não possui qualquer equipamento capaz de medir esta propriedade (viscosidade), nem faz qualquer teste de controlo reológico da matéria-prima a nível laboratorial, previamente à sua entrada no processo. Na figura 23 é apresentado o inventário dos valores de viscosidade dos lotes de PPA recebidos pela empresa desde Junho de 2012.

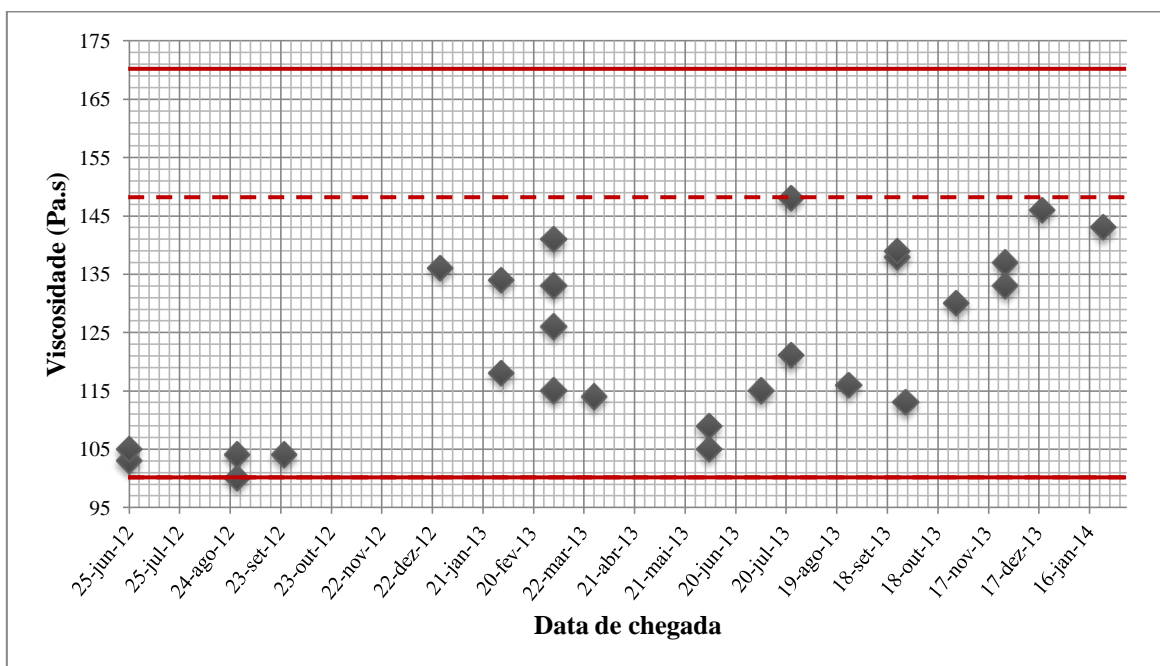


Figura 23: Inventário dos valores de viscosidade de cada lote de Zytel® HTNHPA-LG2D que chegou à empresa nos últimos dois anos, desde Julho de 2012. As linhas contínuas (—) representam o intervalo de viscosidade do fornecedor. As linhas a tracejado (- -) representam o intervalo de viscosidade YSE.

Verifica-se uma variabilidade significativas nos valores de viscosidade dos lotes de PPA que chegaram à empresa nos últimos dois anos. Este facto pode ser prejudicial à estabilidade do processo, uma vez que as condições processuais, nomeadamente os parâmetros de injeção, são mantidos estáveis na empresa. Na Yazaki Saltano, até à data de início deste estudo, não se realizou qualquer estudo ou se tomou qualquer ação preventiva ou corretiva com base na acentuada variabilidade desta característica reológica da matéria-prima.

O presente trabalho pretende pois clarificar a eventual relação entre o tipo de defeito referido e a variabilidade da viscosidade da matéria-prima, visando dar um contributo para a estabilização do processo de injeção e minimização da probabilidade de ocorrência de defeito.

5. Materiais e métodos experimentais

Este estudo divide-se em 2 fases principais: a seleção e a caracterização térmica e reológica da matéria-prima virgem (1) e a da matéria-prima com incorporação de material reciclado (2).

A análise reológica envolve a realização de testes de MFI e a análise térmica compreende a realização de testes DSC para monitorização das temperaturas de fusão e de cristalização da matéria-prima selecionada. Após estes testes, a matéria-prima selecionada é moldada por injeção, para avaliar a influência tanto das condições processuais como da viscosidade da matéria-prima na estabilidade do processo e na possível ocorrência de defeitos.

Entendeu-se também estudar a influência da incorporação de material reciclado, em diferentes percentagens na formulação da matéria-prima, nas características reológicas e térmicas da matéria-prima.

Na figura 24 pode ser visualizado o esquema geral do procedimento seguido no presente estudo.

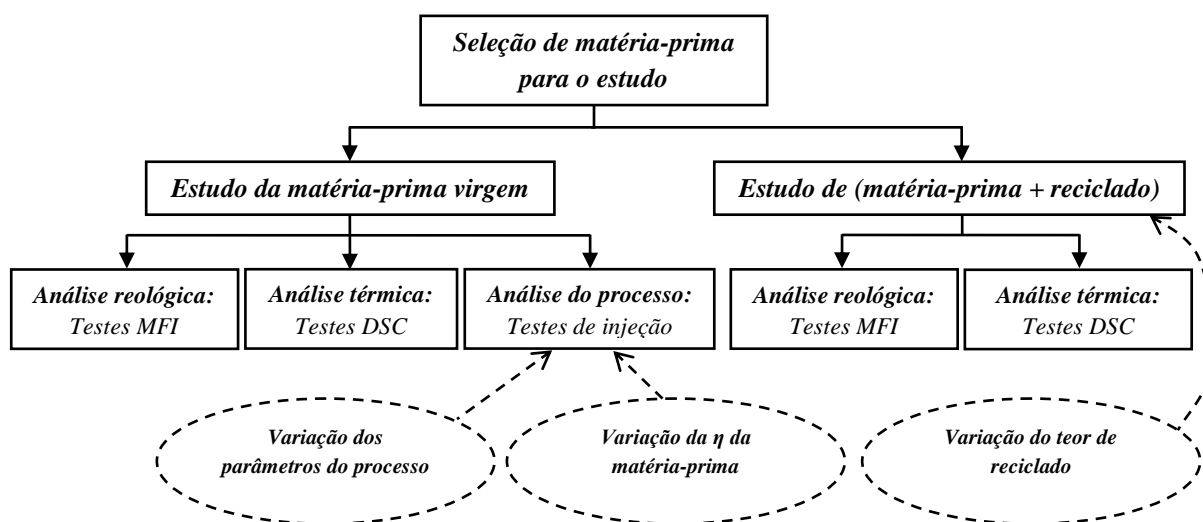


Figura 24: Esquema global do procedimento experimental que foi seguido no presente estudo.

5.1. Materiais e seleção de amostras

O presente trabalho incidiu sobre o estudo de uma das matérias-primas usadas na produção de conectores pela Yazaki Saltano para a indústria automóvel. A matéria-prima selecionada foi uma polifitalamida (PPA) fornecida pela DuPont, o Zytel® HTNHPA-LG2D DG002. A seleção desta matéria-prima, em detrimento de outras com maior expressão no processo produtivo da empresa como o PBT, baseou-se na necessidade de estudo das causas de ocorrência de determinados defeitos nos produtos fabricados com este material. Após realização de um inventário de valores de viscosidade da PPA, detetou-se que existe grande variabilidade nos valores de viscosidade dos lotes de PPA que chegam à YSE.

A etapa de seleção de amostras compreendeu a recolha de vários sacos de lotes de PPA com valores de viscosidade distintos. Os valores de viscosidade de cada lote foram obtidos após consulta de todos os certificados de inspeção do fornecedor, que estão anexados a cada lote de matéria-prima que chegou à empresa no período de estágio. Nos certificados de inspeção é também fornecido o intervalo de valores de viscosidade da matéria-prima, que o fornecedor se compromete



a assegurar. No decorrer do presente trabalho este será denominado por "intervalo de viscosidade do fornecedor". Foi também identificado o intervalo dos valores de viscosidade de PPA na Yazaki Saltano, através da realização de um inventário dos valores de viscosidade de todos os lotes que chegaram à empresa nos últimos dois anos (desde Julho de 2012). Este intervalo será, daqui em diante, denominado por "intervalo de viscosidade Yazaki".

A seleção de amostras incidiu principalmente nos valores que se aproximam do limite inferior e superior do intervalo de viscosidade Yazaki. Na figura 25 estão identificados os lotes de PPA, e respetivos valores de viscosidade, que chegaram à empresa durante o estágio.

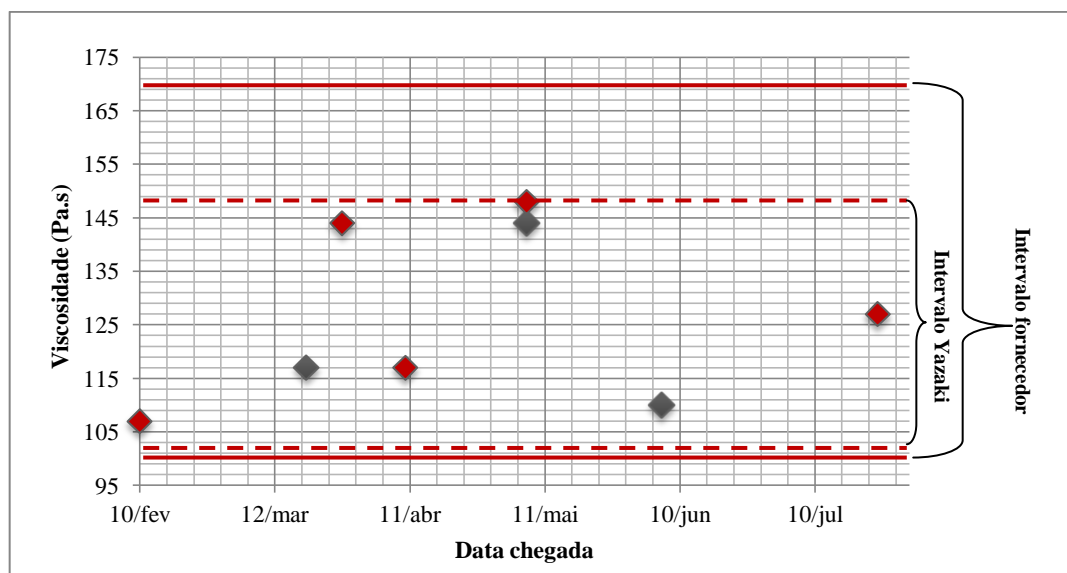


Figura 25: Inventário dos lotes de PPA que chegaram à empresa desde a data de início de estágio. Os lotes identificados a vermelho foram separados para o estudo. As linhas contínuas (—) representam o intervalo de viscosidade do fornecedor. As linhas a tracejado (- -) representam o intervalo de viscosidade Yazaki.

Os dados relativos à viscosidade de cada lote selecionado, intervalos de viscosidade do fornecedor e Yazaki e testes realizados a cada um desses lotes são apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Matéria-prima, amostras selecionadas para o estudo, valores de viscosidade de cada uma, intervalos de viscosidade identificados e esquema de testes realizados.

Matéria-prima	Viscosidade (Pa.s)	% Humidade	Intervalo η (fornecedor)	Intervalo η (YSE)	Limite MFI	Testes realizados			
						MFI	DSC	INJ1	INJ2
Zytel HTN HPA LG2D	107	0,04			Superior	✓	✓	✓	✓
	144	0,05			Inferior	✓	✓	✓	✓
	117	0,05]100;170[]100;148[Intermédio	✓	-	-	-
	148	0,05			Inferior	✓	-	-	-
	127	0,05			Intermédio	✓	-	-	-
Zytel HTN HPA LG2D + reciclado	107	15 % de reciclado incorporado			Superior	✓	✓	-	-
		30 % de reciclado incorporado				✓	✓	-	-

Procedeu-se, também, ao estudo do efeito da adição de uma determinada quantidade (%) de material reciclado ao Zytel® HTN. Para esse efeito foi selecionada a matéria-prima com viscosidade de 107 Pa.s, e misturada com 15% e 30% de material reciclado. Os teores de material reciclado foram selecionados com base nas percentagens que a empresa usualmente incorpora no material em produção.

Nas secções que se seguem descrevem-se as técnicas e procedimentos utilizados na caracterização dos materiais selecionados, designadamente os testes DSC, os testes MFI e os ensaios de injeção.

5.2. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas para análise do comportamento térmico de polímeros [63]. Esta técnica caracteriza-se pela sua rapidez e facilidade de obtenção das informações pretendidas, sendo o resultado desta análise exibido sob a forma de gráfico.

Através desta técnica é possível obter informações acerca da temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH), calor específico (C_p), temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c). Os picos endotérmicos e exotérmicos, facilmente identificados na curva obtida por DSC (figura 26), representam transições de primeira ordem como temperatura de fusão e de cristalização do polímero, respetivamente [63,64,65].

A análise DSC monitoriza, portanto, os efeitos energéticos associados a transições de fase e reações químicas em função da temperatura. Em termos práticos, é medido o fluxo de calor entre a amostra em análise, colocada num cadinho de alumínio, e uma amostra de referência inerte, à mesma temperatura. A temperatura é normalmente variada a uma velocidade constante e sob uma pressão constante (P). As amostras são mantidas em atmosfera de azoto, para minimização do risco de oxidação a alta temperatura. A amostra de referência é geralmente um cadinho de alumínio vazio selado [63,65]. Esta análise é altamente sensível a variações de massa ou de velocidades de aquecimento e arrefecimento, pelo que os resultados finais podem variar para valores não uniformes [64].

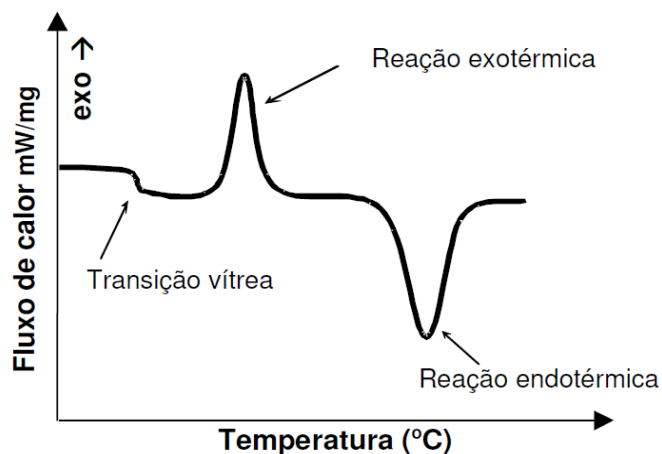


Figura 26: Variação do fluxo de calor (mW/mg) com a temperatura (°C) (exemplo de curva DSC genérica).

O fluxo de calor associado a mudanças na entalpia é expresso pela equação (3) [66].

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_P = \left(\frac{dH}{dt}\right) (mcal\ sec^{-1}) \quad (3)$$

A diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência é obtida segundo a equação (4) [66].

$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{amostra} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{referência} \quad (4)$$

Durante o aquecimento de um material desde a temperatura ambiente até uma determinada temperatura são detetados picos que traduzem variações de entalpia positiva ou negativa, associados a um processo específico. A fusão do polímero é um processo endotérmico que ocorre absorção de calor, sendo o fluxo de calor da amostra superior ao de amostra de referência ($\Delta H > 0$). Por sua vez, a cristalização do polímero é um fenómeno exotérmico no qual ocorre libertação de calor e, portanto, o fluxo de calor da amostra é inferior ao de amostra de referência ($\Delta H < 0$) [64].

Com a análise DSC pretende-se obter informação relativa ao comportamento térmico do PPA (Zytel® HTN), nomeadamente à temperatura de fusão (pico endotérmico) e à temperatura de cristalização (pico exotérmico).

Para obtenção dos dados pretendidos, os testes DSC foram executados segundo as partes 1 e 3 da norma ISO 11357. A primeira descreve todos princípios gerais das análises DSC e a terceira descreve os procedimentos específicos a adotar para determinação das temperaturas de fusão e cristalização das matérias-primas em análise. A calibração do equipamento foi, portanto, realizada segundo os procedimentos descritos pela norma ISO 11357.

As entalpias de fusão e cristalização foram determinadas segundo os métodos descritos na norma ISO 11357-3. De forma simplificada, é inicialmente traçada a linha de base e determinada a área do pico de fusão ou cristalização (em mJ).

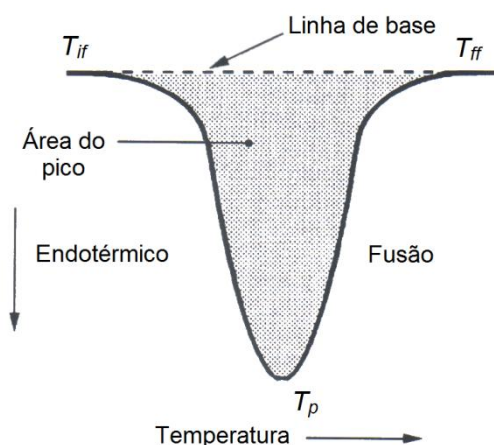


Figura 27: Detalhe do tratamento da curva DSC para cálculo da entalpia de fusão [ISO 11357 -1,-3].

De seguida, a entalpia é determinada pelo quociente entre a área do pico (A_{pico}) calculada e a massa da amostra (equação 5).

$$\Delta H = \frac{A_{pico}}{massa\ da\ amostra} \left(\frac{mJ}{mg} = \frac{J}{g} \right) \quad (5)$$

5.2.1. Seleção e preparação das amostras (DSC)

Para este tipo de teste foram selecionadas as matérias-primas com valores de viscosidade próximos dos valores limite do intervalo de viscosidade Yazaki: PPA com 107 Pa.s (amostra A) e PPA com viscosidade de 144 Pa.s (amostra B). Foi selecionado o lote de PPA com 107 Pa.s para mistura com o material reciclado (da mesma matéria-prima, preparado na empresa) sendo também analisadas as amostras preparadas com a mistura desse lote com 15% de material reciclado (amostra C) e com 30% de material reciclado (amostra D).

O procedimento experimental inicia-se, portanto, com a preparação das amostras em estudo.

A preparação das amostras envolveu uma etapa prévia de secagem numa desumidificadora a uma temperatura de 120 °C durante 4 horas, o corte de uma *pellet* para ajuste da dimensão da amostra ao cadinho de alumínio (figura 28) e a medição da massa da amostra numa balança digital.



Figura 28: Preparação de amostras para os testes DSC. A- Detalhe do corte da *pellet* de matéria-prima utilizando um *x-ato*. B- Equipamento utilizado na selagem dos cadinhos de alumínio que contêm as amostras.

A preparação das amostras com mistura de material reciclado seguiu o procedimento já descrito, contudo com algumas diferenças. Não foi realizado qualquer processo de secagem prévio, sendo a percentagem de humidade remanescente eliminada no primeiro aquecimento da análise DSC. Seguidamente procedeu-se ao corte de uma *pellet* de matéria-prima e material reciclado, misturando-os no cadinho de alumínio de teste, de acordo com as quantidades (%) de material reciclado que se pretendem incorporar.

Os dados relativos às amostras e condições experimentais praticadas nos testes DSC são apresentados nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Nomenclatura de amostras e de ensaios DSC e respetivas condições experimentais. Ensaios realizados à matéria-prima virgem, de acordo com a norma ISO 11357 -1,-3.

Material	Amostra	Viscosidade (Pa.s)	Ensaio	Massa (mg)	Vel. aque./arref. (°C/min)	T. máxima (°C)
Zytel® HTN HPA LG2D	A	107	1	10,3	10	330
			2	10,4	20	330
	B	144	3	10,3	10	330



Tabela 7: Nomenclatura de amostras e de ensaios DSC e respectivas condições experimentais. Ensaios realizados à mistura da matéria-prima virgem + reciclado, de acordo com a norma ISO 11357 -1,-3.

<i>Material</i>	<i>Amostra</i>	<i>Viscosidade (Pa.s)</i>	<i>% reciclado</i>	<i>Massa total (mg)</i>	<i>Massa m.p. (mg)</i>	<i>Massa reciclado (mg)</i>	<i>Vel. aque./arref. (°C/min)</i>	<i>T. máx. (°C)</i>
<i>Zytel®HTN HPA LG2D</i>	C	107	15%	10,3	8,8	1,5	10	330
	D	107	30%	10,5	7,3	3,2	10	330

5.2.2. Análises DSC

Os testes foram realizados num equipamento *DSC-60 Shimadzu*.

Foram realizados 2 ensaios à amostra A, para dois ciclos de aquecimento e arrefecimento diferentes, um primeiro de 10 °C/min e outro de 20 °C/min. Os testes realizados às amostras B, C e D foram realizados a velocidades de aquecimento e arrefecimento de 10 °C/min.

É importante referir de que, conforme descrito na norma, cada amostra foi sujeita a um primeiro aquecimento à velocidade de aquecimento de 10 °C/min, para eliminar possíveis interferências na linha de base DSC devido a humidade ainda existente ou orgânicos existentes na composição da matéria-prima. No ciclo seguinte, foi observada uma curva DSC limpa evidenciando todos os aspetos que se pretendem analisar (temperatura de fusão e de cristalização). As amostras foram submetidas a um aquecimento à velocidade constante até à temperatura máxima de 330 °C, sendo esta superior à temperatura de fusão da matéria-prima de acordo com os dados da respetiva ficha técnica [21]. Depois de atingida esta temperatura (330 °C), iniciou-se de imediato um ciclo de arrefecimento até cerca de 60 °C.

Os testes realizados às amostras da mistura de PPA virgem com material reciclado (amostras C e D) realizaram-se no mesmo equipamento, com um ciclo com uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10 °C/min e segundo a mesma norma, já referidos.

5.3. Determinação do índice de fluidez (MFI)

5.3.1. Recolha e preparação das amostras

Para o teste MFI foram recolhidas cerca de 250 g de diferentes amostras de matéria-prima com diferentes valores de viscosidade. As amostras de matéria-virgem selecionadas e condições de teste estão sintetizadas na tabela 8.

Recolheram-se, também, 500 g de PPA reciclada e 500 g de PPA com viscosidade de 107 Pa.s. A tabela 9 sumariza as informações relativas às amostras da mistura de PPA 107 Pa.s com reciclado e condições do teste MFI.

A preparação das amostras para este teste visa remover a humidade existente na matéria-prima, por forma a evitar tanto a degradação do material durante os ensaios como desvios nos resultados do teste relativamente aos dados teóricos. As amostras foram assim submetidas a uma etapa de secagem em estufa a uma temperatura de 120 °C durante 4h. Após desumidificação, as amostras foram colocadas num exsicador para estabilização num ambiente de baixa humidade à temperatura ambiente.



Tabela 8: Nomenclatura das amostras de matéria-prima virgem usadas nos ensaios de MFI e respectivas condições experimentais, de acordo com a norma ISO 1133 -1:2011.

Matéria-prima	Amostra	Viscosidade (Pa.s)	Quantidade recolhida (g)	Temperatura de fundido (°C)	Carga (Kg)
Zytel® HTN HPA LG2D	A	107	250	320	2,16
	B	144			
	C	148			
	D	117			
	E	127			

Tabela 9: Nomenclatura das amostras da mistura de PPA 107 Pa.s com material reciclado usadas nos ensaios de MFI e respectivas condições experimentais, de acordo com a norma ISO 1133 -1:2011.

Matéria-prima	Amostra	Viscosidade (Pa.s)	% de reciclado misturado	Quantidade recolhida (g)	Temperatura de fundido (°C)	Carga (Kg)
Zytel HTN	R1	107	15%	500	320	2,16
	R2	107	30%			

A preparação das amostras da mistura de PPA virgem com material reciclado diferencia-se pela etapa de trituração do material reciclado, para aproximação da granulometria da PPA reciclada à da PPA virgem, e obtenção de uma mistura mais homogênea.

O material reciclado, já anteriormente triturado e despoeirado num reciclador e despoeirador utilizado na empresa, foi novamente triturado. Esta nova operação de trituração foi realizada num triturador *Dynisco* (com uma grelha de 4 mm), em laboratório, para garantir uma melhor aproximação da granulometria do material reciclado à granulometria das *pellets* de matéria-prima, por forma a obter uma mistura com granulometria mais homogênea. Na figura 29A podem ser visualizadas as diferenças de granulometria da PPA virgem, da PPA reciclada, triturada e despoeirada na empresa, e da PPA reciclada após nova etapa de trituração, em laboratório. Na figura 29B pode ser visualizada a aproximação do tamanho de *pellet* da PPA reciclada ao tamanho de *pellet* da PPA virgem, após nova etapa de trituração.

Após esta etapa de trituração, foram então preparadas as formulações com diferentes teores de reciclado (15% e 30%) e submetidas à mesma etapa de secagem, já descrita, nas mesmas condições.



Figura 29: Redução da granulometria do reciclado. A- comparação entre a granulometria da PPA virgem com a PPA reciclado e com o PPA reciclado (após trituração). B- Detalhe da aproximação do tamanho de *pellet* do material reciclado (após trituração) ao tamanho de *pellet* da PPA virgem.

5.3.2. Determinação do MFI

Após a preparação das amostras, as medições do MFI foram realizadas num equipamento *CEAST mod. 6942 (Q1G-0002)*, segundo as especificações da norma ISO 1133-1:2011. As medições de MFI foram realizadas a temperaturas de 320 °C, com a aplicação de uma carga constante de 2,16 kg. No total foram realizadas análises a 5 lotes de matéria-prima.

Numa fase inicial, colocou-se uma porção da amostra em análise no interior do cilindro, sendo essa selada com um pistão e mantida à temperatura pré-definida no equipamento durante 4 minutos para fundir o material. A etapa de aquecimento de 4 minutos, que antecede a colocação da carga, é realizada sempre que se abastece o cilindro com novo material. Após este aquecimento colocou-se a carga no pistão e realizou-se uma purga durante 5 minutos, para assegurar a remoção de todas as impurezas existentes no interior do cilindro. A purga é realizada sempre que se troca de amostra, por forma a reduzir possíveis contaminações. Após a colocação da carga, o material começa a fluir através do orifício e o equipamento corta uma amostra de 60 em 60 segundos. A primeira amostra é rejeitada, sendo apenas contabilizadas as 4 seguintes. São, portanto, realizadas 4 tomas para cada amostra.

Antes de serem pesadas, as tomas de cada amostra são colocadas novamente no exsiccador, para impedir a absorção de humidade do meio enquanto são realizados os restantes ensaios. Esta ação é de extrema importância pois a absorção de humidade interferiria posteriormente com os valores das massas a medir. A medição da massa é então realizada numa balança *Scaltec mod. SBC 21 (M1B-0004)*. No final, é calculada uma média das 4 pesagens, que é expressa em g/10 min.

Na secção I.i. dos anexos podem ser visualizados os valores registados nas várias recolhas de material conducentes à determinação do MFI de diferentes lotes de PPA.

5.3.3. Medição da % de H₂O

Realizaram-se medições do teor de H₂O em amostras imediatamente depois de retirar a amostra do respetivo saco de armazenagem. Na realização destas medições utilizou-se um equipamento HB43-S Halogen Mettler Toledo Classic Plus (figura 30).

O procedimento utilizado consistiu na colocação de uma determinada quantidade de material no porta-amostras do equipamento (entre 17-26 g), e no seu aquecimento até à temperatura de 125 °C. Seguidamente efetuou-se um patamar a essa temperatura durante um tempo variável. O tempo de patamar variou com a quantidade (%) de humidade existente na amostra, representando o tempo necessário para a remoção dessa percentagem de H₂O.



Figura 30: Equipamento de medição da % de H₂O existente nos lotes de matéria-prima descritos, HB43-S Halogen Mettler Toledo Classic Plus.

5.4. Ensaio de injeção

5.4.1. Preparação das amostras

Numa primeira etapa, preparou-se a matéria-prima submetendo-a a um processo de secagem numa tremonha a uma temperatura de 120 °C/4h, para remoção da humidade. Tendo em consideração a baixa percentagem de humidade da matéria-prima tal como recebida (cerca de 0,05 %, informação dada pelo fornecedor) esta etapa não necessitou de ser muito prolongada.

5.4.2. Variação dos parâmetros operatórios

Na realização deste ensaio de injeção a matéria-prima utilizada foi a PPA do lote com viscosidade de 107 Pa.s (viscosidade inferior).

Para este ensaio de injeção selecionaram-se uma máquina e um molde estáveis, de forma a serem excluídas quaisquer variações dos parâmetros e/ou ocorrência de defeitos associados à vertente mecânica do processo e/ou possíveis defeitos no molde. A máquina de injeção escolhida foi uma *NISSEI P FN1000* de 80 toneladas.

No que se refere às condições operatórias, mantiveram-se os valores dos parâmetros "em produção" exceto o tempo de arrefecimento, a temperatura do molde, o perfil de temperaturas do cilindro e os do perfil de velocidades de injeção. Estes foram considerados como parâmetros de especial relevo no contexto do estudo em curso.

No que se refere ao tempo de arrefecimento, este foi variado entre 12, 15 e 21 segundos, por forma a avaliar o efeito da variação (diminuição e aumento) deste parâmetro face à condição "em produção" (C.P.) de 18 segundos.

Relativamente à temperatura do molde, foram usadas duas condições de temperatura (55 °C e 75 °C) superiores à condição "em operação" (35 °C).

Os perfis de temperatura adotados ao longo do cilindro, assim como as zonas de temperatura correspondentes encontram-se ilustrados na figura 31.

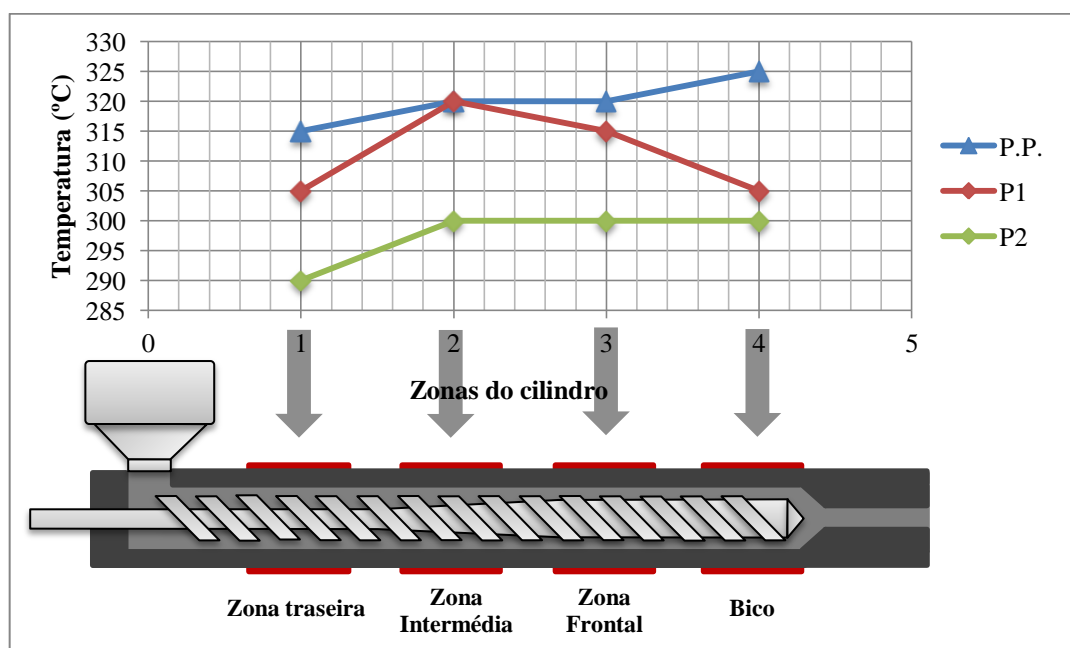


Figura 31: Perfis de temperaturas do cilindro referentes aos ensaios F e G. Como termo de comparação é apresentado o perfil de temperatura em produção (P.P.).

Optou-se por dois perfis de temperaturas ligeiramente mais baixas do que as do perfil em produção, embora com tendências distintas: o perfil P1 e o perfil P2. O P1 inicia-se uma a temperatura mais baixa na zona traseira (305 °C), que aumenta na zona intermédia para 320 °C e depois diminui na zona frontal (315 °C) e na zona do bico de injeção (305 °C). O perfil P2 inclui temperaturas consideravelmente mais baixas face ao perfil de temperaturas em produção, iniciando-se a 290 °C, zona traseira e aumentando para um patamar de 300 °C nas zonas subsequentes.

Foi realizado um ensaio de injeção adicional à PPA do lote com viscosidade de 144 Pa.s (viscosidade superior), no qual foram variados apenas os perfis de temperatura ao longo do cilindro. Nesse ensaio foram repetidos os perfis P1 e P2, realizados no ensaio à PPA com viscosidade de 107 Pa.s.

Na figura 32 apresentam-se os perfis de velocidades, no avanço (ou punção) do parafuso e injeção do material, que foram usados neste ensaio de injeção.

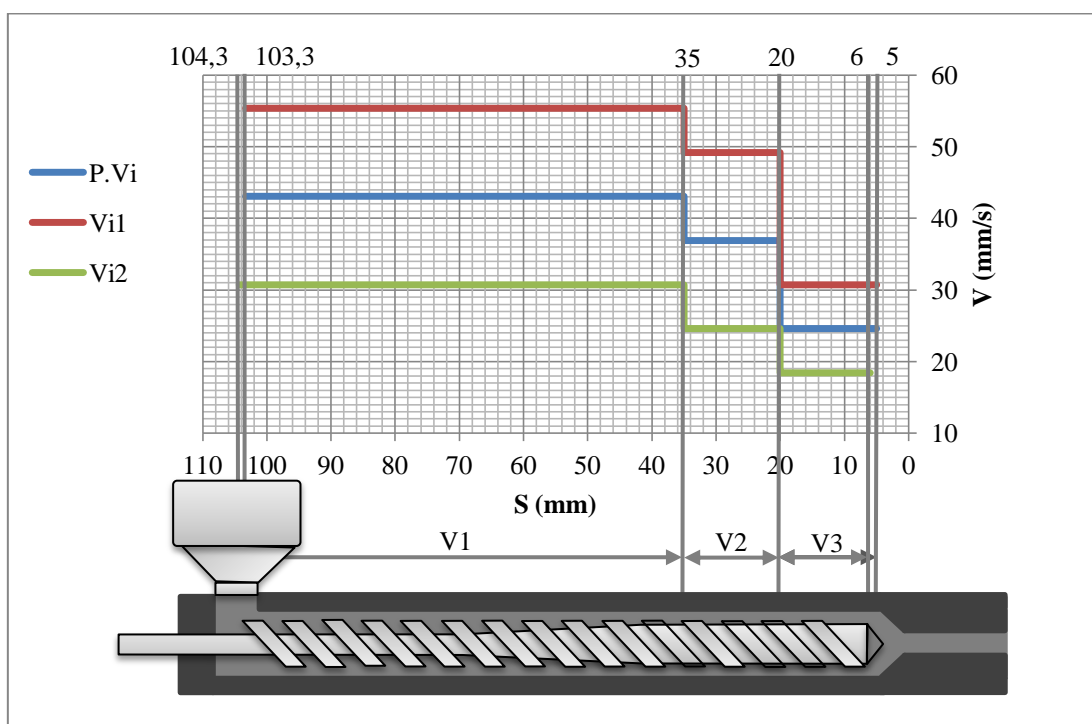


Figura 32: Perfis de velocidades (V) do parafuso no movimento de avanço (S) para injeção do material na cavidade do molde, realizados no ensaio.

Foram utilizados perfis de velocidade (V_{i1} e V_{i2}) com a mesma tendência do perfil de velocidades em produção (para a peça testada) na empresa. Como se visualiza na figura 32, o avanço do parafuso inicia-se a maior velocidade (V_1), ao longo de 65 mm, para preenchimento das zonas de maior espessura da cavidade do molde; após este avanço, a velocidade é reduzida na aproximação ao bico de injeção para V_2 , ao longo de 15 mm, e para V_3 ao longo de 15 mm. Os 5 mm do curso de injeção restantes correspondem à almofada. No caso particular do perfil V_{i2} (condição I), a almofada aumentou para 6 mm, devido à condução da injeção de acordo com um perfil de velocidades mais baixas.



Relativamente às velocidades de injeção foi realizada uma conversão de unidades de percentagem (%) (dada pela máquina de injeção) para mm/s, apresentada na figura 32. O procedimento utilizado nessa conversão é apresentado na secção I.iii.a) do anexo.

Na tabela 10 é apresentada uma síntese geral de todos os parâmetros variados e condições usados no ensaio de injeção. As várias condições de ensaio devem ser lidas na horizontal, ao longo de cada linha. Os rectângulos sombreados a cinzento assinalam as condições que foram variadas. Exemplificando, na condição A o tempo de arrefecimento em produção foi alterado para 15 segundos, tendo-se mantido os valores dos restantes parâmetros em produção, i.e. a temperatura do molde a 35 °C, o perfil de temperaturas do cilindro em produção (P.P.), traduzido nesse caso pela média aritmética (320 °C) dos diferentes valores de temperatura que definem o perfil em produção e que aqui se designa como temperatura média de cilindro, e o perfil de velocidades de avanço do parafuso ao longo do cilindro (P.V_i).

Tabela 10: Identificação dos valores das variáveis operatórias na condição atual em produção (C.P.) e nos vários ensaios realizados no presente estudo.

Condição	Parâmetros variáveis	Tempo de arrefecimento (s)	Temperatura do molde (°C)	P. temperaturas do cilindro (°C)	P. velocidades de injeção (s)
C.P.		18	35	P.P. (320)	P.V _i
A	Tempo de arrefecimento (s)	15	35	P.P.	P.V _i
B		21	35	P.P.	P.V _i
C		12	35	P.P.	P.V _i
D	Temperatura do molde (°C)	18	55	P.P.	P.V _i
E		18	75	P.P.	P.V _i
F	Perfis de temperatura do cilindro (°C)	18	35	P1	P.V _i
G		18	35	P2	P.V _i
H	Perfis de velocidade de injeção (s)	18	35	P.P.	V _{i1}
I		18	35	P.P.	V _{i2}

De forma geral, para cada condição, foram recolhidas 20 peças, correspondendo a 5 injeções consecutivas, para aumentar a margem e a fiabilidade das observações posteriores e prevenir possíveis desvios das condições introduzidas. Nas 9 condições foram produzidas, portanto, 180 peças por injeção.

Adicionalmente foi medida a temperatura no momento da extração das peças, para cada condição de teste, usando uma termocâmara *Testo 880-1*. No decorrer do presente trabalho, essa temperatura será designada por temperatura de extração.

As peças obtidas no teste foram encaminhadas para a secção de qualidade da divisão de moldes onde foram sujeitas a inspeção visual.

5.4.3. Variação da viscosidade da matéria-prima

Na realização deste teste de injeção foi utilizada a mesma matéria-prima com viscosidades de 107 Pa.s e de 144 Pa.s, nos valores próximos aos limites do intervalo de viscosidade Yazaki, relativamente aos dados de viscosidade do fornecedor. Os dados relativos à matéria-prima estão

sintetizados na tabela 11. Foram mantidos todos os parâmetros do processo atualmente em produção na máquina e molde selecionados para o teste.

Tabela 11: Dados relativos à matéria-prima utilizada, valores de viscosidade e limites de MFI, e à máquina e molde utilizados no teste.

Matéria-prima	ZYTEL HTN HPA LG2D DG002	
Viscosidade	107 Pa.s	144 Pa.s
MFI	Limite superior	Limite inferior
Máquina	ARBURG Allrounder 370A e ² 500-170 Alldrive, 40 toneladas (força de fecho)	
Molde	4 cavidades	

A seleção da máquina e molde não seguiu nenhum critério de qualidade específico. Foi interrompida a produção na máquina e molde especificados, pelo facto do produto em questão usar a mesma matéria-prima do presente estudo. Este teste foi realizado numa máquina de injeção ARBURG Allrounder 370A e² 500-170 Alldrive de 40 toneladas (figura 33).



Figura 33: Máquina de injeção ARBURG Allrounder 370A e² 500-170 Alldrive de 40 toneladas.

Após a etapa de secagem das amostras matéria-prima, já descrita no ponto 5.4.1, efetuou-se o levantamento estatístico dos seguintes parâmetros de controlo do processo de moldação por injeção, em produção: tempo de plastificação, almofada, pressão de injeção (ou 1ª pressão) e pressão de compactação (ou 2ª pressão). Procedeu-se então à preparação da máquina para o teste: desligou-se a bomba doseadora de material para abastecimento da tremonha da máquina e procedeu-se à remoção do material existente na tremonha e à purga do cilindro e bico de injeção.

Após este procedimento procedeu-se então ao abastecimento da tremonha com o material em estudo, iniciando-se com a PPA com viscosidade de 144 Pa.s. Anteriormente ao registo de dados e recolha de amostras, foram realizadas cerca de 30 injeções até à estabilização do processo com o material em teste. Este procedimento é igualmente importante para remoção completa de quantidades residuais de material anteriormente em produção, que possam ainda ter ficado no interior do cilindro.

Seguidamente foram retiradas amostras, num total de 30 injeções (120 peças), e realizado o levantamento estatístico de 12 dessas injeções. Uma vez terminado este processo, retirou-se o material restante da tremonha e armazenou-se novamente. O cilindro e o bico de injeção foram novamente purgados para se proceder à troca de material. Após essa limpeza, abasteceu-se a máquina com a PPA de viscosidade de 107 Pa.s, e repetiu-se o procedimento anteriormente



descrito para o novo material. Após a conclusão do ensaio, repetiu-se o processo de limpeza e retomou-se a produção anterior.

Por último, todas as amostras foram inspecionadas visualmente na secção de qualidade da divisão de moldes.

6. Resultados e discussão

No presente capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados experimentais obtidos no estudo realizado durante o estágio curricular na Yazaki Saltano.

No ponto 6.1. serão analisados os resultados referentes às análises reológicas e térmicas da matéria-prima virgem, a poliftalamida (PPA), *Zytel® HTN*, fornecida pela *DuPont* (secções 6.1.1. e 6.1.2., respetivamente), assim como os resultados referentes ao comportamento da PPA no processo de moldação por injeção (secção 6.1.3.). No ponto 6.2. analisar-se-ão os comportamentos térmicos e reológicos de misturas (matéria-prima virgem + material reciclado).

6.1. Comportamento térmico e reológico das PPAs

6.1.1. Análises reológicas

Na figura 34 são apresentados os valores do MFI (expressos em g/10 min) em função do valor de viscosidade (Pa.s), para diferentes lotes de matéria-prima.

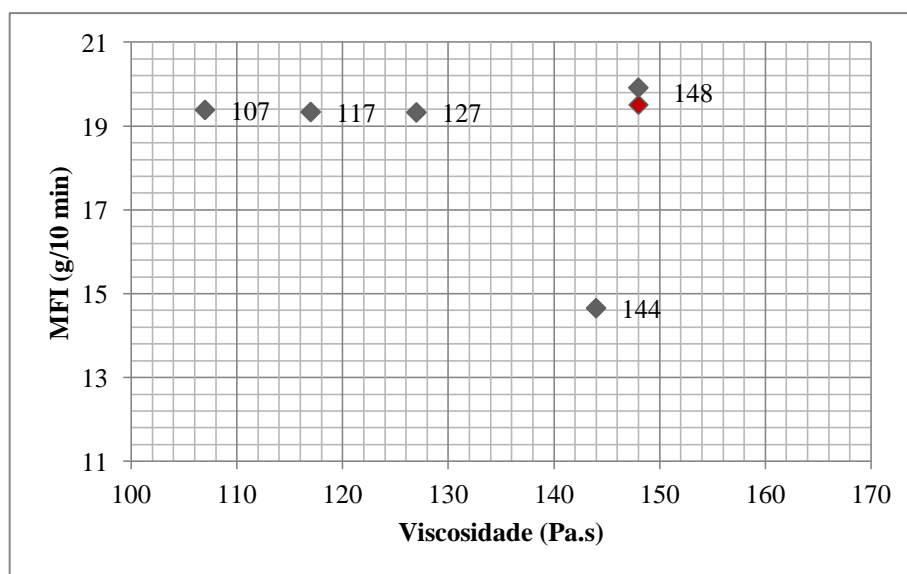


Figura 34: Apresentação gráfica dos valores de MFI e de viscosidade para diferentes lotes de matéria-prima.

Analisando os resultados referentes aos dois lotes escolhidos para estudo do processo, i.e. a PPA com viscosidade de 107 Pa.s e a PPA com viscosidade de 144 Pa.s, verifica-se que os seus valores de MFI (19,4 g/10 min e 14,7 g/10 min, respetivamente) variam no sentido inverso da variação da sua viscosidade, i.e. a PPA com menor viscosidade (107 Pa.s) é a que apresenta maior MFI (19,4 g/10 min, medido experimentalmente). Este par de resultados está em linha com a tendência reportada na literatura segundo a qual o MFI de um polímero aumenta com a diminuição da sua viscosidade [51]. No que se refere aos restantes lotes de matéria-prima analisados, dois deles possuem valores de viscosidade intermédios (face aos limites identificados) de 117 Pa.s e 127 Pa.s, e um terceiro apresenta um valor de viscosidade próximo do correspondente ao limite superior do intervalo, i.e. de 148 Pa.s, observa-se que os valores de MFI dos lotes de viscosidade intermédia estão muito próximos do MFI do lote de viscosidade mínima, não se ajustando portanto à tendência prevista pela literatura. Além disso observa-se também que o MFI do lote com viscosidade de 148 Pa.s, não só não se ajusta à tendência expectável como ainda é traduzido por um valor que é

superior aos MFI medidos para os restantes lotes de viscosidade inferior. Para avaliar a eventualidade de este resultado refletir erros na recolha da amostra ou outro tipo de erros experimentais, realizou-se nova determinação de MFI a uma outra amostra do mesmo lote, nas mesmas condições. Todavia, o valor registado nesta nova análise foi semelhante ao obtido na análise anterior.

É sabido que o valor do MFI é bastante sensível a flutuações na percentagem de H_2O da matéria-prima [50,51]. Como descrito no ponto 5.3.1. do procedimento experimental, todas as amostras analisadas foram submetidas ao mesmo processo de secagem controlado, pelo que não são expectáveis flutuações no teor de humidade da matéria-prima. Contudo, para validar este pressuposto, foram recolhidas da embalagem novas amostras dos lotes de PPA com viscosidades de 107 Pa.s, 144 Pa.s e 148 Pa.s, e medidos os respetivos teores de H_2O . Os resultados desta avaliação são exibidos na figura 35.

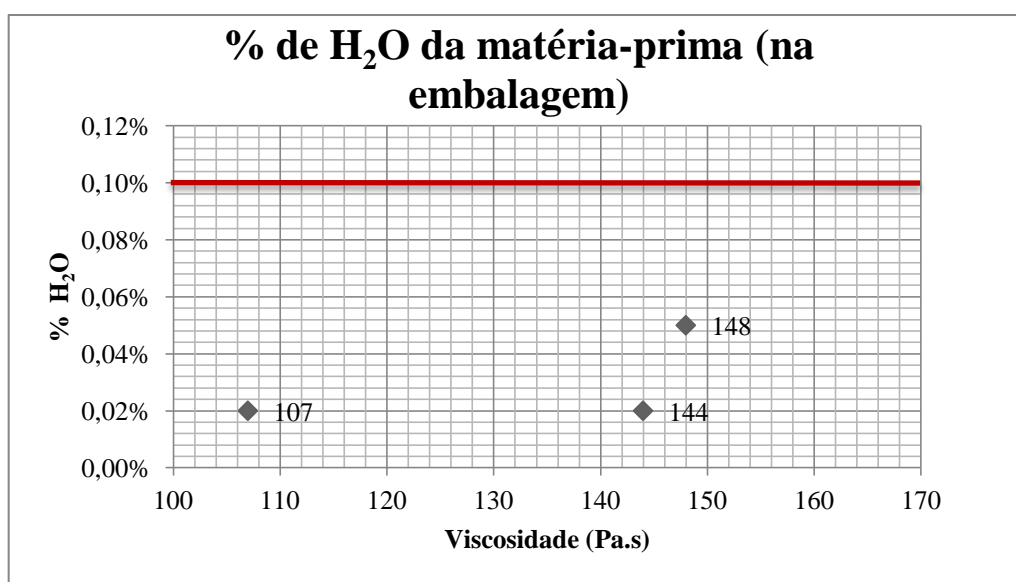


Figura 35: Valor de % de H_2O obtido para os lotes de PPA com viscosidade de 107, 144 e 148 Pa.s, logo após recolha da embalagem.

A linha vermelha assinalada na figura representa o limite máximo de humidade que o fornecedor de matéria-prima se propõe a respeitar e que corresponde igualmente ao teor máximo de humidade que o material deve possuir antes de ser processado.

Como se pode analisar, todos os lotes possuem valores de percentagem de H_2O inferiores ao valor máximo recomendado para a obtenção de peças conformes no processo de moldação por injeção [49]. Os valores de percentagem de H_2O são concordantes com os dados do fornecedor que constam nos certificados de inspeção de cada lote de matéria-prima. A menor percentagem de H_2O de 0,02% nos lotes de PPA com viscosidades de 107 Pa.s e 144 Pa.s é explicada pelo facto destes lotes já terem sido submetidos a um processo de secagem nos desumidificadores da empresa, e pelo seu rearmazenamento na embalagem, quando não utilizados no processo. Em suma, com estes dados conclui-se que não existe uma diferença significativa entre os valores de percentagem de H_2O dos vários lotes de matéria-prima analisados que possa explicar o desvio do MFI do lote com viscosidade de 148 Pa.s face à tendência esperada. Admite-se, neste caso, que o valor de viscosidade indicado pelo fornecedor possa estar incorreto.



Numa última análise, é de referir também que uma das metas preconizadas para o presente trabalho era estabelecer uma relação matemática entre os valores de viscosidade dados pelo fornecedor da matéria-prima e o valor de MFI medido experimentalmente na empresa. Todavia, não foi possível estabelecer essa correlação matemática não foi possível, dada a insuficiente quantidade de lotes para análise. Apesar desta adversidade, o estudo realizado até ao momento contribui com dados de MFI que podem ser usados para construção de uma *poole* de valores que, no futuro, poderá ser usada pela empresa não só para estabelecer a correlação procurada entre MFI e viscosidade, mas também para controlar eventuais flutuações nesta característica, monitorizando desvios como parece ser o caso do lote de PPA com viscosidade 148 Pa.s.

6.1.2. Análises térmicas

Nesta secção são apresentadas as curvas obtidas nos vários testes DSC realizados no presente trabalho. Foi estudada a variação do comportamento térmico da matéria-prima, mais concretamente a variação dos picos referentes às temperaturas de fusão e de cristalização com a viscosidade do material.

Nos testes DSC são recolhidos dados referentes à variação dos fluxos de calor (mW) em função da temperatura (°C), para as diversas amostras e condições de teste. São ainda analisadas as entalpias de fusão e de cristalização determinadas para as várias curvas quer no aquecimento quer no arrefecimento da matéria-prima.

Nas figuras 36, 37 e 38 são apresentadas as curvas da análise térmica por DSC realizada às amostras de PPA de viscosidade inferior (107 Pa.s) e de viscosidade superior (144 Pa.s). A análise térmica foi realizada segundo o procedimento que foi descrito na secção 5.2.2. dos materiais e métodos experimentais, e que compreendeu um primeiro aquecimento (figura 36) das amostras, seguido de um arrefecimento não controlado (no qual não se registou a curva), um segundo aquecimento (figura 37) e um arrefecimento (figura 38), iniciado imediatamente após o segundo aquecimento.

O primeiro aquecimento é a primeira etapa da determinação das temperaturas de fusão e cristalização de um polímero por análise DSC, de acordo com a norma ISO 11357-1,-3. Quando a matéria-prima virgem é processada por injeção é sujeita a um único ciclo térmico, isto é, a um primeiro e único aquecimento. Por conseguinte, a análise do comportamento térmico da matéria-prima nesse primeiro aquecimento tem elevado interesse, no âmbito deste estudo.

Na figura 36 é apresentado o comportamento térmico das duas amostras (PPA 107 Pa.s e PPA 144 Pa.s) nesse primeiro aquecimento.

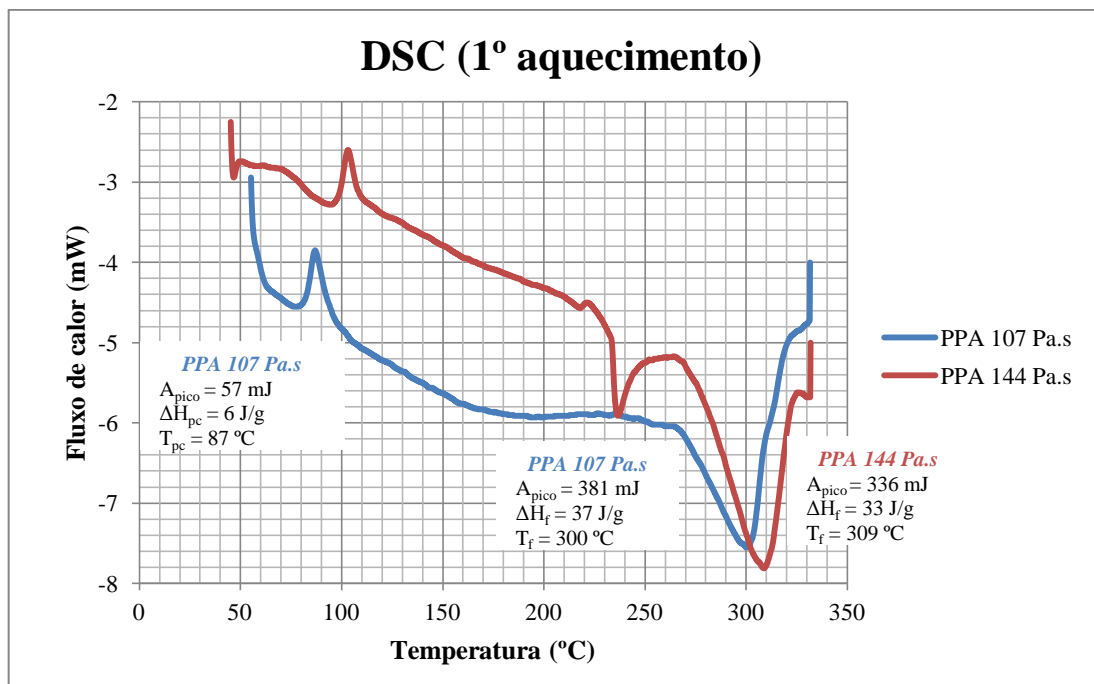


Figura 36: Representação gráfica das curvas DSC das amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s e 144 Pa.s no 1º aquecimento. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min.

Analisando os dois picos de endotérmicos, referentes à fusão das duas amostras, observa-se que a fusão da amostra de PPA com viscosidade de 107 Pa.s foi registada à temperatura de 300 °C, enquanto que a PPA com viscosidade de 144 Pa.s fundiu à temperatura de 309 °C.

Comparando com os dados teóricos, designadamente com os dados da curva DSC no primeiro aquecimento obtida pela *DuPont* (mostrada na secção 3.3.2.), a temperatura de fusão da PPA 144 Pa.s é concordante com o valor teórico (310 °C). Observa-se, também, que temperatura de fusão da PPA de mais baixa viscosidade (107 Pa.s) é inferior, relativamente ao valor teórico (310 °C).

Analisando os valores de entalpia de fusão das duas amostras, percebe-se que a amostra de PPA 107 Pa.s possui uma entalpia de fusão de 37 J/g, maior comparativamente à entalpia de fusão da amostra de PPA 144 Pa.s (32 J/g). Este valor significa que é necessário fornecer maior quantidade energia à PPA de mais baixa viscosidade para a sua transição do estado sólido para o estado fundido. Quando comparados estes dados com o valor de entalpia de fusão registado na curva teórica das PPA (33 J/g) apura-se, mais uma vez, que a PPA com viscosidade de 144 Pa.s apresenta um valor de entalpia mais próximo.

Em coexistência com os picos de fusão, são identificados outros picos nestas duas curvas DSC. Na curva da PPA com 144 Pa.s são identificados dois picos adicionais, um exotérmico à temperatura de 103 °C e um endotérmico à temperatura de 235 °C. Este último representa, possivelmente, a fusão de algum composto orgânico presente na formulação do material ou da existência de alguma impureza, resultante do manuseamento da matéria-prima na preparação da amostra para o teste. O primeiro pico exotérmico representa uma pré-cristalização do material [67]. Observa-se um pico exotérmico semelhante na curva da PPA com 107 Pa.s de viscosidade à temperatura de 87 °C, que se associa igualmente a uma pré-cristalização do material [67]. A existência de um pico exotérmico à temperatura de 92 °C, no primeiro aquecimento desta matéria-prima, já foi reportada num relatório realizado pela *DuPont* [67], que visou o estudo de duas peças,

uma conforme e outra com problemas de conexão. Nesse relatório ao pico de pré-cristalização é foi atribuída a origem do defeito na peça, mais concretamente a dificuldade na ligação dos terminais elétricos na peça. Os picos de pré-cristalização presentes nas amostras de matéria-prima analisadas por DSC (PPA 107 Pa.s e PPA 144 Pa.s), mais especificamente na amostra de PPA com viscosidade de 107 Pa.s, registaram-se a temperaturas próximas da reportada no relatório da DuPont.

A figura 37 compara as curvas DSC no segundo aquecimento da PPA 107 Pa.s e da PPA 144 Pa.s.

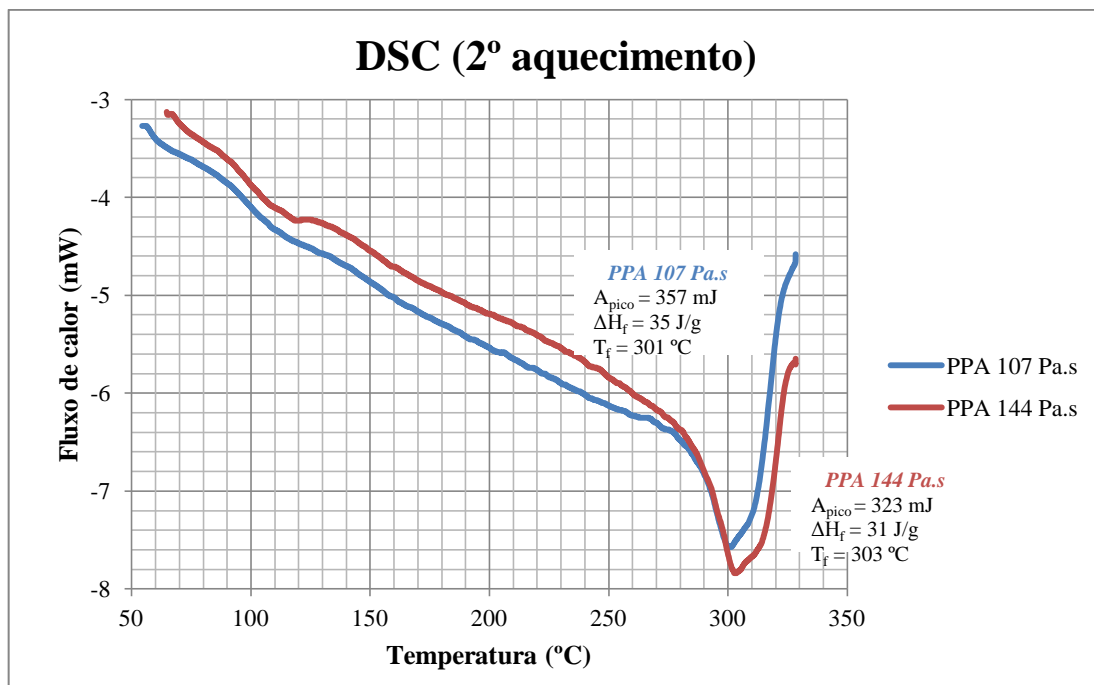


Figura 37: Representação gráfica das curvas DSC no 2º aquecimento às amostras de PPA com viscosidades de 107 Pa.s e 144 Pa.s. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min.

Numa primeira análise, não se confirma a presença dos picos detetados nas curvas DSC no primeiro aquecimento, facto que indicia a eliminação das impurezas reportadas. Como se observa, ambas as curvas possuem uma evolução semelhante com a temperatura, sendo evidentes os picos endotérmicos referentes à fusão das amostras. A curva da PPA 107 Pa.s evidencia um pico de fusão à temperatura de 301 °C. A amostra de PPA 144 Pa.s funde à temperatura de 303 °C.

Após ser atingido o pico de fusão é perceptível, em ambas as curvas, um pequeno prolongamento ou *ombro* no acidente endotérmico da fusão, até aos 310 °C no caso da amostra de PPA 107 Pa.s, e até aos 315 °C no caso da amostra de PPA 144 Pa.s. Esse *ombro* deve-se, possivelmente, à presença de macromoléculas de tamanho distinto na estrutura polimérica, sendo primeiramente fundidas as de menor tamanho e em último lugar as de maior tamanho.

Comparativamente ao primeiro aquecimento, a PPA 107 Pa.s fundiu praticamente à mesma temperatura, enquanto que a PPA 144 Pa.s fundiu a uma temperatura mais baixa em cerca de 6 °C, face aos 309 °C registados no primeiro aquecimento. Este facto pode ser explicado pela quebra de algumas ligações entre as cadeias da estrutura polimérica da PPA com maior viscosidade no primeiro ciclo térmico, reduzindo assim a temperatura necessária para fundir o material no segundo aquecimento.

Relativamente às entalpias de fusão, a PPA 107 Pa.s apresenta uma entalpia de 35 J/g, enquanto que a PPA 144 Pa.s possui uma entalpia de 31 J/g. Quando comparados com os dados obtidos na figura 36, a entalpia da PPA de menor viscosidade (107 Pa.s) mantém-se superior à da PPA de maior viscosidade (144 Pa.s), embora as diferenças entre os valores sejam pouco significativas.

Comparativamente à temperatura de fusão da curva DSC teórica no segundo aquecimento, de 310 °C, ambas as PPAs apresentam picos de fusão a temperaturas inferiores. Quanto às entalpias de fusão, a entalpia da PPA com viscosidade de 144 Pa.s mantém-se semelhante à entalpia de fusão da curva DSC teórica no segundo aquecimento (30 J/g).

As curvas DSC obtidas tanto no 1º aquecimento (figura 36) como no segundo aquecimento (figura 37) demonstram claramente a influência da reologia, nomeadamente da viscosidade nas características térmicas da matéria-prima. Esta influência é notada pela diferença na posição do pico de fusão nas curvas DSC das duas amostras em estudo, facto que reflete a variação da temperatura de fusão com a variação do valor de viscosidade da matéria-prima.

Como analisado na revisão literária [55,56] e descrito no 3.3.2. do presente trabalho, a viscosidade é uma propriedade que varia com a massa molecular média de um polímero, i.e. quanto menores forem as cadeias do polímero menor será a temperatura necessária para quebrar as ligações entre as cadeias poliméricas e, como as cadeias poliméricas do fundido serão em média mais curtas, menor será a sua viscosidade [58]. Este comportamento é confirmado pela variação da temperatura de fusão da PPA com a sua viscosidade, conforme registado nas curvas DSC das figuras 36 e 37.

Na figura 38 é representado o comportamento térmico das duas amostras de PPA (PPA 107 Pa.s e PPA 144 Pa.s) no arrefecimento. A curva deve ser, portanto, analisada no sentido da maior para a menor temperatura.

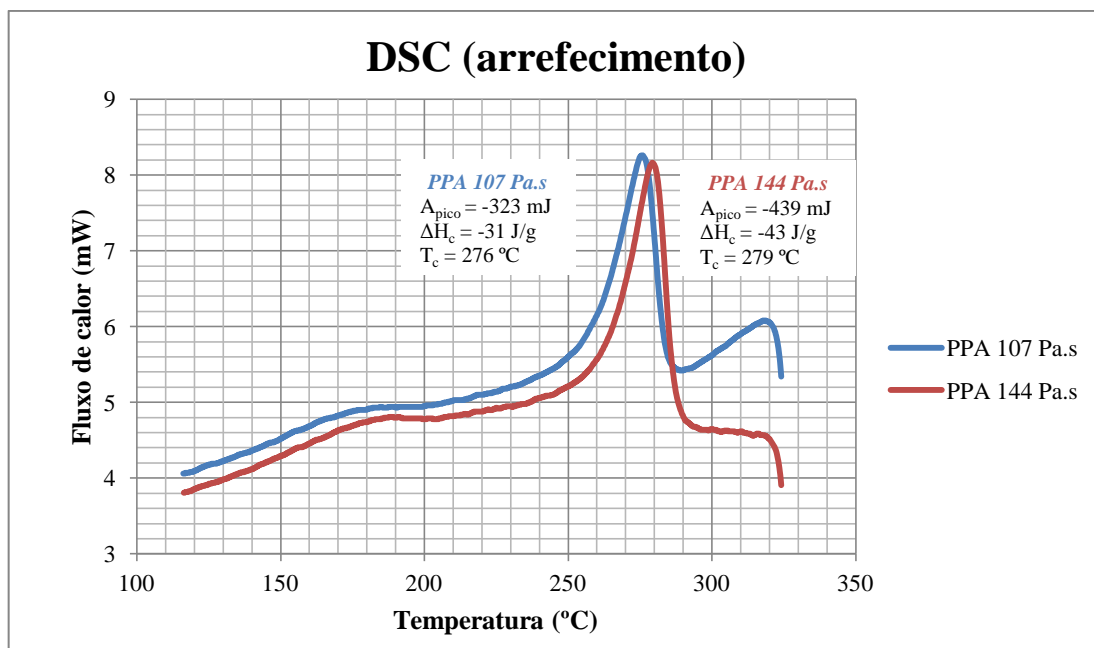


Figura 38: Representação gráfica das curvas DSC no arrefecimento às amostras de PPA com viscosidades de 107 Pa.s e 144 Pa.s. A velocidade de arrefecimento foi de 10 °C/min.



A figura 38 apresenta as curvas DSC que permitem identificar a posição dos picos de cristalização da matéria-prima das amostras dos lotes de PPA com viscosidade de 107 Pa.s e 144 Pa.s durante o arrefecimento. A PPA 107 Pa.s apresenta uma temperatura de cristalização de 276 °C, que é ligeiramente mais baixa quando comparada com a temperatura de cristalização da PPA 144 Pa.s, que se situa nos 279 °C.

Analisando as entalpias de cristalização das duas amostras, observa-se que a entalpia de cristalização da PPA 144 Pa.s (-43 J/g) é claramente superior à da PPA 107 Pa.s (-31 J/g). Estes dados denotam que embora a cristalização da PPA 144 Pa.s ocorra a temperatura mais elevada em relação à PPA 107 Pa.s, existe maior quantidade de energia associada à sua cristalização.

É perceptível uma diferença nos declives das duas curvas no início do arrefecimento (~320 °C). A curva da PPA com inferior viscosidade possui um maior declive quando comparada com a da PPA com viscosidade superior, entre os 320 e os 290 °C. Estas diferenças traduzem uma variação do fluxo de calor e do calor específico (C_p) na PPA 107 Pa.s, que não é registada na PPA com viscosidade de 144 Pa.s. Esta variação pode ser indicativa de que o C_p da PPA 107 Pa.s varia de forma diferente durante o arrefecimento e nessa zona de temperatura, isto é, diminui menos com a diminuição da temperatura quando comparado com o da PPA 144 Pa.s. Desconhece-se se existe variação da condutividade térmica do fundido com a viscosidade do material. No entanto, admitindo que a variação da condutividade térmica com a temperatura é pouco significativa [68], a difusividade térmica da PPA 107 Pa.s será possivelmente inferior, quando comparada com a PPA 144 Pa.s, no início do arrefecimento. Esta hipótese, a confirmar-se, terá um impacto na transferência de calor entre o fundido e a parede do molde, afetando os coeficientes de transferência de calor envolvidos no arrefecimento, e por conseguinte afetando o perfil de arrefecimento do fundido de cada um dos polímeros.

Comparando os dados observados com os dados da curva DSC teórica das PPAs no arrefecimento ($T_c = 282$ °C), constata-se também que a cristalização das duas amostras em estudo ocorre a temperaturas ligeiramente inferiores. Relativamente às entalpias de cristalização, os valores referentes às duas amostras são superiores ao teórico ($\Delta H_c = 27$ J/g), especialmente na PPA com viscosidade de 144 Pa.s.

A cristalização a temperatura mais baixa (como se observou para a PPA 107 Pa.s) significa na prática que, no arrefecimento do material no interior do molde (leitura da curva no sentido da maior para a menor temperatura), e dependendo da transferência de calor, a cristalização pode iniciar-se mais tarde. Neste caso o início tardio da cristalização (a temperatura 5 °C mais baixa, da PPA 107 Pa.s em relação à PPA 144 Pa.s) poderia contribuir para que no momento da extração da peça da cavidade do molde a cristalização não estivesse completada. Por conseguinte, a peça encontrar-se-ia mais quente, mais "dúctil" e menos robusta em termos mecânicos. No momento da extração esta menor robustez pode ser suficiente para os lances da peça ficarem presos nos postigos do molde (pequenas ponteiras metálicas constituintes da cavidade do molde, que moldam as cavidades internas da peça), provocando a sua estricção.

Na figura 38 é demonstrado que, à semelhança do que se observou nas curvas DSC no aquecimento, a viscosidade do material afeta o seu comportamento térmico e cristalização durante o arrefecimento.

Para fusão deste material, a empresa toma por referência o intervalo de temperaturas (300-320 °C), embora a produção seja conduzida com perfis de temperaturas de cilindro cujos valores são próximos dos 320 °C. O intervalo considerado pela Yazaki está em consonância com os



resultados obtidos nas curvas DSC, embora seja de facto perceptível que lotes de matéria-prima com menor viscosidade não necessitem de tão elevadas temperaturas de cilindro.

Como se descreveu no capítulo 4, detetou-se variabilidade na reologia da matéria-prima, designadamente nas viscosidades dos lotes de PPA da empresa. Por conseguinte, e face aos resultados analisados, pode inferir-se que o processamento do material a temperaturas próximas de 320 °C poderá constituir uma possível fonte de instabilidade no processo, especialmente nos casos de produções com material de mais baixa viscosidade, como é o caso da PPA com viscosidade de 107 Pa.s.

Perante os resultados obtidos, conclui-se que seria interessante estudar a hipótese da empresa utilizar uma temperatura de cilindro ligeiramente mais baixa nos caso do processamento de lotes com menor viscosidade, diminuindo a temperatura do fundido e por conseguinte a quantidade de calor que é necessário extrair à moldação para a consolidar e cristalizar, o que se repercutiria de forma positiva na ocorrência do tipo de defeitos em análise, i.e. minimizando a sua probabilidade de ocorrência.

Na secção que se segue será mostrado e analisado o comportamento das PPAs em estudo no seu processamento por injeção.

6.2. Análise da moldação por injeção

Neste ponto são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de injeção, realizados usando os lotes de PPA com viscosidades de 117 Pa.s e 144 Pa.s.

O principal objetivo desta análise é a monitorização do impacto da variação de condições de injeção e da própria viscosidade da matéria-prima nos eventuais defeitos das peças moldadas. Neste contexto este ponto aborda primeiramente o efeito da variação dos parâmetros do processo de moldação por injeção e, numa segunda secção, o efeito da variação da viscosidade da matéria-prima (secções 6.2.1. e 6.2.2., respetivamente).

6.2.1. Variação dos parâmetros do processo

Na presente secção analisar-se-á a evolução de certo tipo de defeitos de peças moldadas por injeção com a variação de determinados parâmetros operatórios das máquinas de injeção. O molde utilizado neste ensaio de injeção produz peças com uma pequena rebarba, que tem origem no desgaste do molde em determinadas zonas. A variação de determinados parâmetros neste ensaio de injeção levou a uma evolução de defeito que está associada à acentuação do grau dessa rebarba.

Para facilitar a análise e discussão dos resultados, ilustrar-se-á primeiramente o defeito em análise e proceder-se-á à sua qualificação através de um índice cujo valor (que varia de 1 a 3) reflète a evolução da gravidade do defeito, desde o mínimo (grau 1) até ao máximo (grau 3).

A figura 39 caracteriza qualitativamente os defeitos exibidos pelas peças, designadamente rebarbas em zonas distintas da peça, e quantifica o seu grau através de um índice (1, 2 e 3), apresentando também imagens (fotografias) ilustrativas do aspeto visual dos diferentes graus de defeito. Esta figura associa assim aos dados qualitativos (evolução do defeito), produzidos pelo relatório de inspeção da secção de qualidade, um parâmetro quantitativo (grau do defeito) atribuído ao defeito no contexto do presente trabalho. O grau do defeito é adicionalmente identificado através de cores: o verde correspondendo ao grau 1, o cor-de-laranja ao grau 2 e o vermelho ao grau 3.

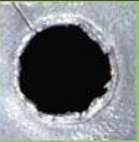





<i>Evolução da rebarba</i>	<i>Grau</i>	<i>Imagem (orifício)</i>	<i>Imagem (castelo)</i>
OK	1		
LIGEIRA	2		
ACENTUADA	3		



Figura 39: Caracterização de defeitos do produto obtido no ensaio de injeção de variação dos parâmetros do processo. As setas vermelhas ilustradas na figura indicam as zonas (à esquerda o orifício, e à direita o castelo) utilizadas para caracterizar o grau de defeito.

Nas figuras que se seguem (figuras 40, 41, 42 e 43) ilustra-se a evolução dos defeitos (grau de rebarba) com a variação de diferentes parâmetros do processo, designadamente com o tempo de arrefecimento (figura 40), com a temperatura do molde (figura 41), com o tempo de primeira pressão (figura 42) e com a temperatura média do cilindro (figura 43). Em cada ponto encontra-se identificada a letra correspondente à condição de teste, de acordo com a tabela 10, onde são também apresentados os valores dos vários parâmetros operatórios, para cada condição de teste, que já foram apresentados na tabela 10 da secção 5.4.2.. A condição atualmente em produção (condição O) também está identificada nos gráficos, sendo representada pelo símbolo triangular verde.

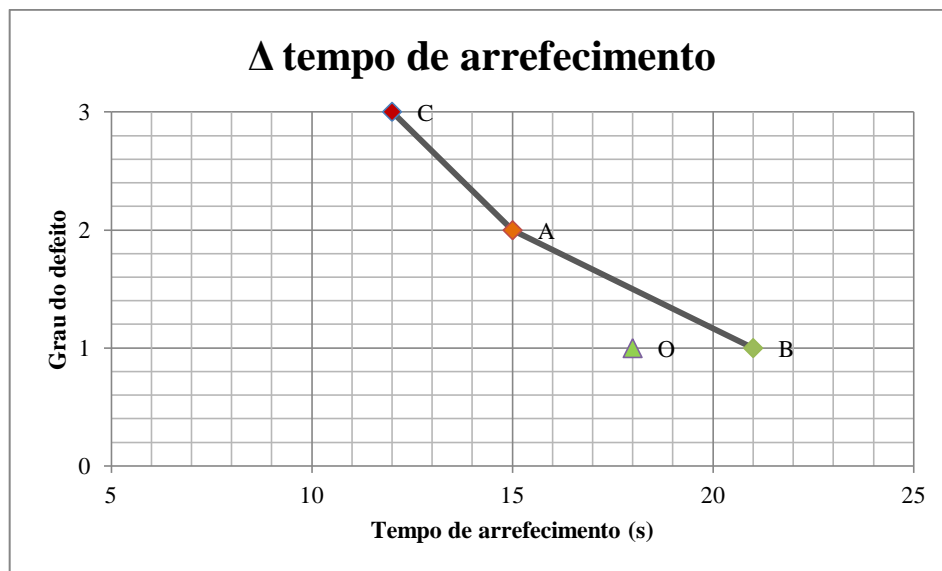


Figura 40: Evolução do grau do defeito em função da variação do tempo de arrefecimento.

Na figura 40, que ilustra a variação do grau de defeito com o tempo de arrefecimento é facilmente perceptível o aumento do grau de defeito, mais especificamente da rebarba existente, com a diminuição do tempo de arrefecimento em 3 segundos (condição A) e em 6 segundos (condição C), face à condição O. Ambas as condições denotam um aumento da rebarba nas zonas identificadas (orifício e castelo), sendo portanto classificados por *NG* "not good". A condição C é a mais crítica, tendo registado o maior grau de defeito (grau 3), precisamente devido à maior redução do tempo de arrefecimento face à condição em produção.

A diminuição do tempo de arrefecimento do material no interior da cavidade do molde é uma ação a ser conduzida com o maior cuidado e que requer conhecimento da matéria-prima, do molde e do processo. Com esta ação diminui-se o tempo durante o qual o material arrefece e cristaliza, através da organização das cadeias da sua estrutura polimérica e adaptação à forma e geometria da cavidade do molde. Por consequência, os resultados indicam que não é proporcionado o tempo necessário para esta organização, sendo o material extraído a uma temperatura superior à desejada, apresentando-se num estado mais "dúctil" e desta forma acentuadas as rebarbas.

Com o aumento do tempo de arrefecimento em 3 segundos (condição B) não são registados quaisquer defeitos nas peças, pois proporciona-se mais tempo para o arrefecimento e organização das cadeias poliméricas. No contexto industrial, o aumento do tempo de arrefecimento só se justifica pela observação de peças defeituosas, como por exemplo mau acabamento superficial, na condição em produção. Isto porque o aumento do tempo de arrefecimento e consequentemente do tempo de ciclo diminui a cadência de produção. Uma vez que já são obtidas peças conformes em condições de menor tempo de arrefecimento (condição O), não será necessário proceder a esta ação.

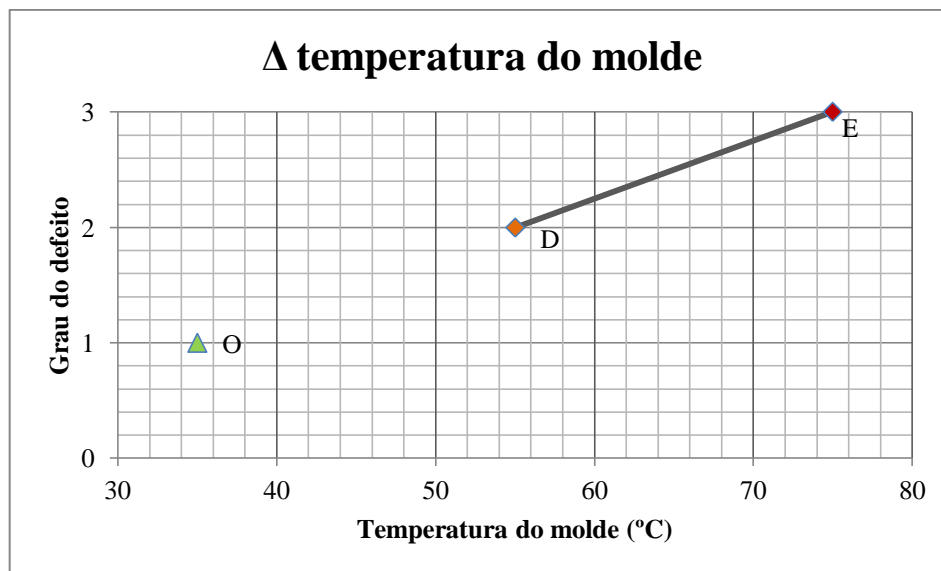


Figura 41: Evolução do grau do defeito em função da variação da temperatura do molde.

A temperatura do molde é igualmente outro parâmetro importante no controlo da etapa de arrefecimento. Foram usadas duas condições de temperatura do molde superiores à condição em operação, condição D e E com $T_M = 55\text{ °C}$ e $T_M = 75\text{ °C}$, respetivamente. Como se pode visualizar na figura 41, o grau de defeito aumenta com o aumento da temperatura do molde, sendo as peças obtidas nas duas condições classificadas por *NG*, e a condição E a mais crítica. Para as mesmas condições em operação, uma temperatura do molde superior não promove um arrefecimento adequado da peça, no mesmo tempo de arrefecimento. Relacionando este parâmetro com o tempo de arrefecimento, aumentando a temperatura do molde é necessário aumentar da mesma forma o tempo de arrefecimento, por forma a extrair a peça do molde à mesma temperatura, evitando a ocorrência de defeitos.

Devido às elevadas temperaturas do material e face às limitações do sistema de arrefecimento, não foi possível experimentar uma condição de temperatura do molde inferior à atualmente em operação ($T_M = 35\text{ °C}$). Contudo, temperaturas do molde mais baixas não constituiriam um problema para a ocorrência de defeitos nas peças, como rebarbas, lances estendidos e/ou peças incompletas. O abaixamento da temperatura do molde poderia levar ao aparecimento de marcas na superfície devido ao rápido arrefecimento desencadeado pela mais baixa temperatura do molde.

Foi igualmente avaliada a influência do tempo de primeira pressão na ocorrência de defeitos visuais nas peças obtidas (figura 42). O tempo de primeira pressão não é um parâmetro de possível ajuste direto na máquina, pelo que experimentalmente o que se variou foi o perfil de velocidades do avanço do fuso (no movimento de punção) ao longo do cilindro, que injeta o material na cavidade do molde. O tempo gasto no avanço do parafuso corresponde ao tempo de 1ª pressão registado pela máquina de injeção. Na prática, um menor tempo de 1ª pressão significa que a mesma quantidade de material foi introduzida na cavidade do molde durante um menor período de tempo, i.e. com maior velocidade de injeção.

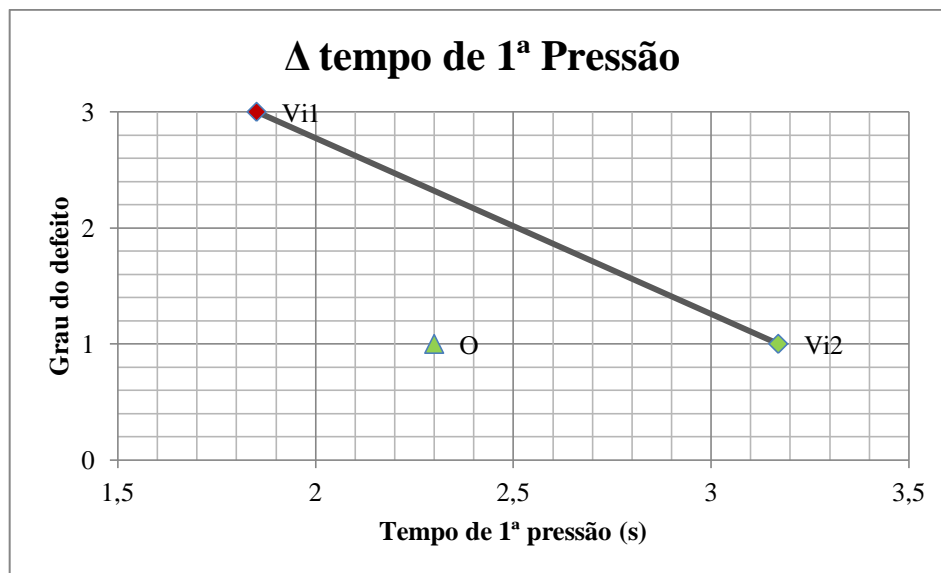


Figura 42: Evolução do grau do defeito em função da variação do tempo de 1ª pressão.

Foi estabelecida uma condição (condição H, referente ao perfil de velocidades V_{i1}) de menor tempo de 1ª pressão (maior velocidade de injeção) e uma (condição I, referente ao perfil de velocidades V_{i2}) de maior tempo de 1ª pressão (menor velocidade de injeção) face à condição atual (condição O).

Observa-se o agravamento da rebarba com o aumento da velocidade de injeção. A condição H é, portanto, classificada por NG pelo relatório da secção de qualidade. Relativamente à condição I, não foram detetados defeitos visuais, visto que o material foi injetado mais lentamente na cavidade, prevenindo a ocorrência de rebarbas.

Foi variado o perfil de temperaturas de cilindro utilizando os lotes de PPA com viscosidades de 107 Pa.s e 144 Pa.s, como matéria-prima. Foram escolhidos perfis de temperatura com valores inferiores ao atualmente em produção (P.P.). Como podemos visualizar na figura 43, não foram detetados quaisquer defeitos visuais nas peças obtidas, tanto utilizando a PPA com 107 Pa.s como com a PPA com 144 Pa.s, com a diminuição da temperatura média do cilindro nas condições F (perfil P1) e G (perfil P2), correspondentes às temperaturas 311 °C e 298 °C, respetivamente.

Com a utilização da PPA 144 Pa.s admitiu-se a possibilidade de obtenção de peças com zonas incompletas e/ou bloqueios no bico de injeção nos perfis de mais baixa temperatura de cilindro. Contudo estes resultados não se verificaram. Tal como na injeção com a PPA 107 Pa.s, não foram detetados quaisquer defeitos visuais nas peças obtidas com a variação dos perfis de temperatura, nem registadas quaisquer interrupções no processo por bloqueio do bico de injeção.

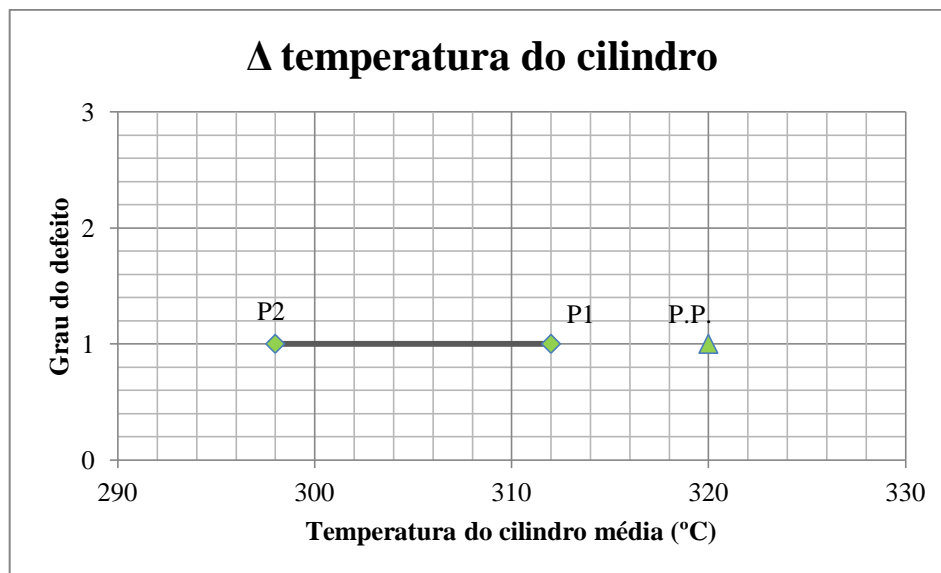


Figura 43: Evolução do grau do defeito em função da variação da temperatura média do cilindro nos lotes de PPA com viscosidade de 107 Pa.s e de 144 Pa.s.

Os valores da temperatura de cilindro média apresentados na figura 43 representam as médias aritméticas das temperaturas dos respectivos perfis de temperatura usados no ensaio de injeção, correspondendo o perfil em produção (P.P.) a 320 °C, o perfil 1 (P1) a 312 °C e o perfil 2 (P2) a 298 °C.

Um dos objetivos do estudo do efeito da variação do perfil de temperaturas do cilindro era avaliar, na prática, a adequabilidade do perfil de temperaturas atualmente em produção na injeção com material de mais baixa viscosidade, como a PPA com viscosidade 107 Pa.s. Considerando que a diminuição do peso molecular em polímeros termoplásticos conduz a uma diminuição da sua temperatura de fusão [55,56,57], admitiu-se a possibilidade de não ser necessária uma temperatura de cilindro tão elevada para fundir a PPA com viscosidade de 107 Pa.s quanto a usada para a PPA de mais elevada viscosidade (144 Pa.s). No entanto, deve referir-se que nas condições em que se reduziu a temperatura do cilindro (em cerca de 20 °C, especificamente no perfil P2) havia uma probabilidade de ocorrência de perturbações no processo, como bico de injeção ou pontos de ataque à cavidade bloqueados, ou então defeitos como peças incompletas. A não deteção deste tipo de defeitos visuais nestas condições, em particular na condição de 298 °C (perfil P2), é um bom indicador que suporta a hipótese de ser possível fundir a matéria-prima a mais baixas temperaturas, especialmente na injeção com matéria-prima de mais baixa viscosidade (107 Pa.s).

Na tabela 12 são apresentadas as temperaturas de extração das peças medidas com a termocâmara para cada condição de teste, produzidas com PPA 107 Pa.s e PPA 144 Pa.s. Foram registadas as temperaturas do ponto mais quente. Os valores medidos são apenas indicativos dessa temperatura, dada a perda de calor associada ao tempo que medeia entre a extração das peças da cavidade e o momento do registo da temperatura com a termocâmara.



Tabela 12: Temperaturas (°C) de extração das peças, medidas no ponto mais quente, para as diferentes condições de teste, caracterizadas na tabela 10.

Matéria-prima	Condição	T. de extração (°C)
PPA 107 Pa.s	Condição atual	147
	A	168
	B	124
	C	170
	D	160
	E	167
	F	147
	G	147
	H	147
	I	150
PPA 144 Pa.s	F	156
	G	147

A influência do tempo de arrefecimento é notória nas condições A e C, nas quais foi diminuído o tempo de arrefecimento face à condição atual (condição O), em que por conseguinte foram registadas temperaturas de extração mais elevadas de 168 °C e 170 °C, respetivamente. Já a condição B, na qual se aumentou o tempo de arrefecimento em relação à condição atual, registou uma $T_{EXT.}$ de 124 °C.

Relativamente à temperatura do molde, as duas condições D e E registaram temperaturas de extração também elevadas de 160 °C e 167 °C, respetivamente.

Com a análise da tabela identifica-se facilmente as condições críticas que levam à extração a temperaturas mais elevadas e, por consequência, à maior probabilidade de ocorrência de defeitos. Os dois parâmetros que influenciam de forma evidente esta temperatura são, portanto, o tempo de arrefecimento e a temperatura do molde. Nos restantes parâmetros não foram detetadas variações tão significativas na temperatura de extração registada.

Analisando em detalhe as condições de teste à PPA com viscosidade de 144 Pa.s (condições F e G), é evidente uma superior temperatura de extração na condição F (maior temperatura média do cilindro) comparativamente à condição G. Nesta condição é fornecida maior quantidade de energia ao material (maior temperatura de cilindro), o que implica a necessidade de remoção de uma maior quantidade de energia calorífica na etapa de arrefecimento. Portanto, considerando que os parâmetros do processo que controlam o arrefecimento (tempo de arrefecimento e temperatura do molde) se mantêm estáveis, nesta condição não será realizado um arrefecimento suficiente das peças, facto que se traduz na extração da peça a temperaturas superiores.

É também visível que, embora essas duas condições de temperatura sejam inferiores à condição em produção, foi registada uma temperatura de extração igual (condição G) e superior (condição F). Esta discrepância pode refletir erros associados à medição da temperatura de extração com a termográfica. Neste teste foi garantida a medição da temperatura de extração da peça na mesma zona da peça, mantendo-se sempre a mesma posição do equipamento. A temperatura de extração da condição em produção, usada para comparação, foi previamente registada nos dados da empresa, para os parâmetros do processo utilizados.

De uma forma geral, o grau de defeito (rebarba) foi incrementado nas condições em que a peça foi extraída a temperaturas superiores, condições A e C (menor tempo de arrefecimento) e condições D e E (superior temperatura do molde) e na condição de menor tempo de 1ª pressão (maior velocidade de injeção), a condição H.

6.2.2. Variação da viscosidade da matéria-prima

Este ensaio contemplou a variação da viscosidade da matéria-prima utilizada na injeção (PPA com viscosidades de 107 Pa.s e 144 Pa.s), tendo sido utilizados os mesmos parâmetros operatórios do processo.

Nesta secção analisar-se-ão os resultados relativos à inspeção visual das peças e à análise do efeito da variação da viscosidade da matéria-prima nos dados quantitativos fornecidos pela máquina de injeção, que são denominados por parâmetros de controlo do processo de moldação por injeção.

A figura 44 ilustra o produto obtido no ensaio de injeção em que se variou a viscosidade da matéria-prima de partida.



Figura 44: Produto obtido no ensaio de injeção de variação da viscosidade da matéria-prima.

Na tabela 13 estão registadas as primeiras observações das peças obtidas no ensaio de injeção à matéria-prima com diferentes viscosidades.



Tabela 13: Características morfológicas das peças injetadas a partir de PPAs com diferentes viscosidades.

<i>Amostra material</i>	<i>Observações</i>
Material em produção	É visível alguma rugosidade em quase toda a parede exterior das peças. Existe uma pequena rebarba, não significativa, na zona dos extratores nos "castelos", possivelmente resultante do desgaste do molde. Duas zonas da peça com rechupe. Pequenas rebarbas em alguns lances.
PPA 144 Pa.s	No geral os defeitos observados na condição atual mantém-se. As rebarbas na zona dos extratores e em alguns lances neste caso não é atenuada com o aumento da viscosidade do material.
PPA 107 Pa.s	São visíveis os mesmos aspetos já reportados. Não existem alterações significativas nas peças. Não são detetadas zonas com excesso de material, resultante da diminuição da viscosidade da matéria-prima.

No geral, não se registaram alterações morfológicas nas peças obtidas neste ensaio com a variação da viscosidade da matéria-prima. Os defeitos detetados, como pequenas rebarbas, rugosidades e rechupes, são provocados pelo desgaste do molde.

Não foram encontrados dados na literatura para comparação com os resultados obtidos neste ensaio. No entanto, a variação da viscosidade da matéria-prima nos seus limites extremos poderia originar defeitos nas peças, designadamente zonas com falta de material na condição de maior viscosidade e, em contraste, zonas com excesso de material ou rebarbas na condição de baixa viscosidade. Neste ensaio, não foram detetadas essas não conformidades.

Na tabela 14 são apresentados os dados relativos à variação do tempo de plastificação, a almofada, a pressão de injeção e a pressão de compactação, com a variação da viscosidade da matéria-prima. Como já foi referido no presente trabalho, todos estes parâmetros são consequência das condições de moldação por injeção ou *set-up* definidos pelo operador da máquina, e que foram iguais para as três matérias-primas em análise. A sua análise permite-nos perceber a influência da reologia da matéria-prima no processo de moldação por injeção. Todos os valores apresentados nas tabelas seguintes são médias dos valores desses mesmos parâmetros durante 11 das 30 injeções recolhidas, lidos na máquina de injeção.

Tabela 14: Valor do tempo de plastificação, almofada, pressão de injeção e pressão de compactação para o material em produção e para os dois materiais em teste (PPA 107 Pa.s e PPA 144 Pa.s).

<i>Parâmetro</i>	<i>Material de teste</i>				
	<i>Em produção</i>		<i>107 Pa.s</i>		<i>144 Pa.s</i>
<i>Tempo de plastificação (s)</i>	5,92	>	5,70	>	5,50
<i>Almofada (mm)</i>	5,17	<	5,41	<	5,49
<i>Pressão de injeção (MPa)</i>	88	<	95	<	98
<i>Pressão de compactação (MPa)</i>	70	<	75	<	78



Embora as diferenças registadas nos valores obtidos nos vários parâmetros sejam ténues, são evidentes as suas diferenças quando se consideram as várias amostras. Quando se compara as duas amostras em teste, o PPA 107 Pa.s e o PPA 144 Pa.s, observa-se que o tempo de plastificação ou dosagem é superior na injeção com material de mais baixa viscosidade. Quanto maior a fluidez do material, maior quantidade de material consegue passar para a zona frontal do parafuso, zona essa que representa a quantidade de material a injetar (curso de injeção). Quando a injeção é realizada com material de viscosidade mais elevada, como o PPA 144 Pa.s, verifica-se o oposto.

O valor da almofada está relacionado com o tempo de plastificação, na medida em que quanto menor for a viscosidade do material, maior será a quantidade de material que é acondicionada na frente do parafuso. O menor valor da almofada significa a entrada de maior quantidade de material no molde. Na prática esta quantidade de material que entra em excesso pode ficar alojada nos gitos ou nas cavidades, o que pode levar à ocorrência de defeitos como rebarbas.

As diferenças registadas na pressão de injeção e na pressão de compactação são as mais evidentes. Foram registados valores mais elevados para o material com valor de viscosidade superior (144 Pa.s), sendo a diferença de cerca de 3 MPa relativamente ao material com viscosidade de 107 Pa.s. Comparativamente aos valores dos picos de pressão de injeção e compactação registados para o material em produção, os valores obtidos neste teste foram superiores, em cerca de 5 a 10 MPa. Quanto mais elevada é a viscosidade do material, maior é a pressão necessária para o injetar e compactar no interior da cavidade do molde. Mais uma vez, este facto pode ser explicado pela existência de cadeias mais longas, com maior nº de macromoléculas e de maior tamanho na estrutura polimérica e, portanto, por uma maior resistência oferecida às pressões exercidas.

A comparação dos valores obtidos para cada parâmetro da tabela relativamente aos materiais em teste e o material usado na produção, revela dados interessantes. Para o material em produção foi registado um tempo de plastificação superior, uma almofada inferior e uma pressão de injeção e de compactação mais baixas, quando comparado com os materiais em estudo.

Todos estes dados indicam que o material em produção na empresa possui uma fluidez ainda mais elevada que o material de menor viscosidade analisado (PPA 107 Pa.s). Esta diferença poderá ser atribuída ao facto de uma determinada percentagem de material reciclado ter sido incorporada na matéria-prima em produção. Os teores de reciclado incorporado situam-se entre os 15 e os 30%. Estima-se que o material em produção possua uma viscosidade (de base) de 117 Pa.s, tendo-lhe sido adicionado material reciclado previamente à sua utilização na produção. Como é referido na literatura [47,48,49], a adição de material reciclado pode influenciar significativamente a reologia do material, uma vez que o material reciclado possui cadeias poliméricas mais pequenas, devido aos ciclos de aquecimento e arrefecimento (história térmica) a que o material reciclado foi submetido e que contribuem para a quebra das suas cadeias moleculares. Os resultados da tabela 14 suportam a hipótese da adição de material reciclado influenciar a reologia da matéria-prima em estudo, alterando a sua fluidez e, porventura, aumentando a probabilidade de ocorrência de defeitos como rebarbas ou lances estendidos nas peças produzidas com PPA na Yazaki Saltano.

O efeito da adição de material reciclado irá ser analisado na secção que se segue.

6.3. Efeito da adição de material reciclado às PPAs

Neste ponto são apresentados os resultados obtidos com o estudo da incorporação do material reciclado na PPA com viscosidade de 107 Pa.s.

As amostras de PPA com 15% e 30% de material reciclado foram submetidas a análises reológicas e térmicas, através da determinação do MFI e realização de testes DSC. Os resultados destas análises são apresentados e analisados nas secções 6.3.1. e 6.3.2., respetivamente.

6.3.1. Análise reológica à mistura (matéria-prima + material reciclado)

Na figura 45 são apresentados os resultados obtidos nas medições de MFI às amostras de matéria-prima com incorporação de 15% e 30% de material reciclado. Como já foi referido na parte experimental, a mistura foi realizada com uma amostra de PPA com viscosidade de 107 Pa.s (viscosidade inferior).

Os valores de MFI (expressos em g/10 min) são apresentados em função da percentagem de material reciclado adicionado, para melhor análise da sua influência. O valor de MFI apresentado para 0% de material reciclado, i.e. para a matéria-prima virgem, corresponde ao mesmo valor de MFI da PPA com viscosidade de 107 Pa.s, apresentado no ponto 6.1.1.. Este valor é usado como termo comparativo.

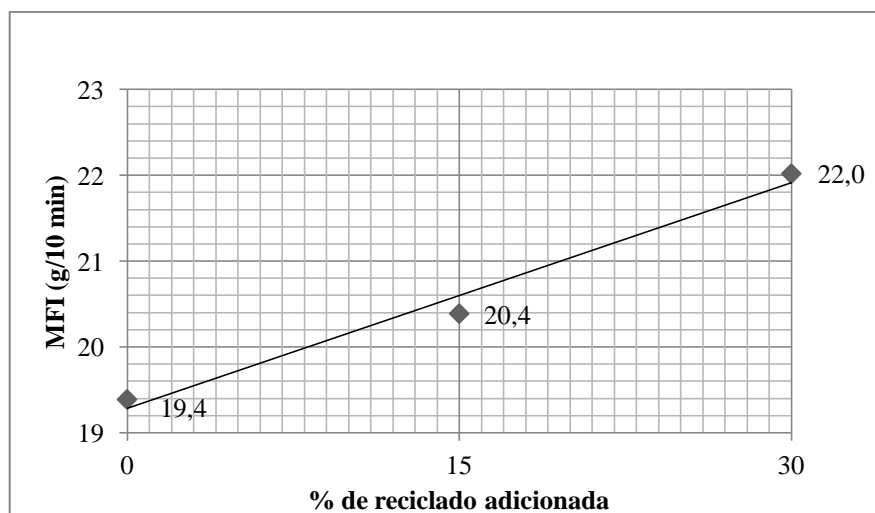


Figura 45: Apresentação gráfica dos valores de MFI em função da % de material reciclado adicionado à PPA de viscosidade inferior (107 Pa.s).

Foram registados um MFI de 20,4 g/10 min para a PPA adicionada de 15% de material reciclado e um MFI de 22,0 g/10 min para o PPA adicionada de 30% de material reciclado. Observa-se, portanto, que os resultados comprovam que o MFI registado aumenta com o incremento da adição de material reciclado. Este comportamento está concordante com os dados da literatura [47,48,49], pois quanto maior for a percentagem de material reciclado adicionada maior será a fluidez do material, efeito que é promovido pela existência de uma maior quantidade de ligações entre as cadeias da estrutura polimérica que são quebradas em ciclos térmicos anteriores.

Como se analisou no ponto 6.1.1., a análise reológica à matéria-prima virgem identificou um MFI mínimo de 14,7 g/10min e um máximo de 19,4 g/10min, para a PPA com viscosidade de 144 Pa.s e 107 Pa.s, respetivamente. A PPA com viscosidade de 107 Pa.s é, por conseguinte, a que possui maior fluidez (19,4 g/10min). Note-se que os MFI das amostras de PPA com material

reciclado são ainda superiores ao MFI da PPA com viscosidade de 107 Pa.s ($19,4 > 20,4 > 22,0$) g/10 min, depreendendo-se, portanto, que essas possuem maior fluidez.

O valor de viscosidade destas duas misturas de PPA com material reciclado é desconhecido mas, perante os MFI obtidos, infere-se que estes sejam, possivelmente, muito próximos ou inferiores ao limite mínimo de viscosidade do fornecedor (100 Pa.s). Este é uma informação importante, uma vez que a maioria das peças produzidas com esta matéria-prima na Yazaki Saltano incorporam uma percentagem de material reciclado entre 15 a 30%, como já foi referido.

6.3.2. Análise térmica à mistura matéria-prima + material reciclado

Nesta secção será apresentado e discutido o comportamento térmico de amostras de PPA virgem (107 Pa.s) adicionada com 15% e 30% de material reciclado.

Nas figuras 46, 47 e 48 são apresentadas as curvas referentes à análise térmica por DSC às amostras de PPA virgem com viscosidade de 107 Pa.s misturada com 15% e 30% de material reciclado. A análise térmica foi realizada segundo o procedimento já relatado para a matéria-prima virgem, que compreendeu um primeiro aquecimento (figura 46) das amostras, seguido de um arrefecimento não controlado (no qual não se registou a curva), um segundo aquecimento (figura 47) e um arrefecimento (figura 48), iniciado imediatamente após o segundo aquecimento.

A figura 46 apresenta o comportamento térmico das duas amostras (PPA 107 Pa.s com 15% e 30% de material reciclado) no primeiro aquecimento. A curva DSC da PPA com viscosidade de 107 Pa.s virgem (0% de material reciclado), já anteriormente analisada (secção 6.1.2.), é também apresentada como termo comparativo.

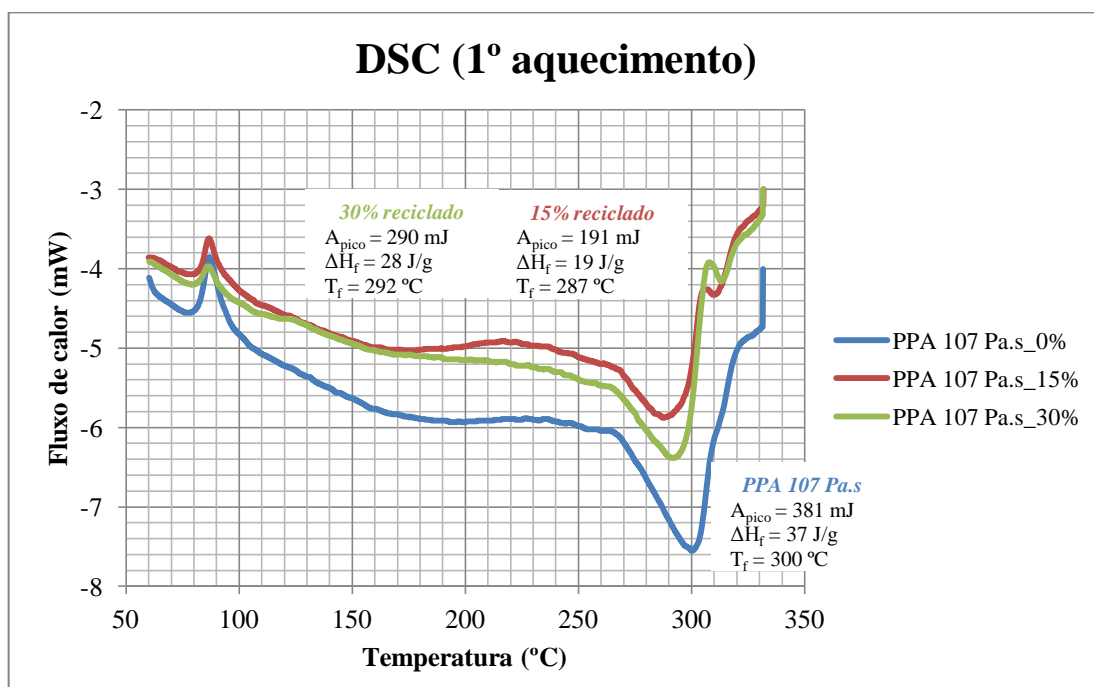


Figura 46: Representação gráfica das curvas DSC no 1º aquecimento às amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s, e com adição de 15% e 30% de material reciclado. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min.

Observa-se a presença de picos endotérmicos, referentes à fusão das amostras, e de picos de pré-cristalização do material. É perceptível a existência de um comportamento de dupla fusão, isto é, para ambas as amostras é visível um primeiro pico de fusão do material (de maior área)

seguido de um segundo pico, consideravelmente menor que o anterior. O pico de fusão de maior área ocorre à temperatura de 287 °C para a PPA com 15% de material reciclado, e a 292 °C para a PPA com 30% de material reciclado. O segundo pico de fusão ocorre aproximadamente a 310 °C, para ambas as amostras. A presença dos dois picos de fusão reflete as contribuições das temperaturas de fusão da matéria-prima e do material reciclado, e podem dever-se a uma insuficiente homogeneização da mistura de PPA virgem com o material reciclado, uma vez que a preparação das amostras foi realizada com reduzidas quantidades.

Relativamente às entalpias de fusão, foi necessária fornecer 19 J/g para fundir a amostra de PPA com 15% de material reciclado, ao passo que a entalpia de fusão da PPA com 30% de material reciclado foi de 28 J/g.

As curvas das amostras com material reciclado exibem, também, o pico de pré-cristalização à mesma temperatura do pico de pré-cristalização da curva da PPA 107 Pa.s. Contudo, é notória a diminuição da área subentendida por este pico com o incremento do teor de material reciclado, o que significa uma redução na energia associada à pré-cristalização.

Constata-se que a temperatura de fusão das amostras de PPA adicionadas com material reciclado é inferior à da amostra de PPA 107 Pa.s sem reciclado, o que evidencia o efeito da adição de material reciclado no comportamento térmico da matéria-prima, durante o aquecimento. As entalpias de fusão das amostras de PPA com material reciclado são inferiores à amostra de PPA virgem, o que significa que não é necessário fornecer tanta energia para fundir as amostras de PPA com material reciclado.

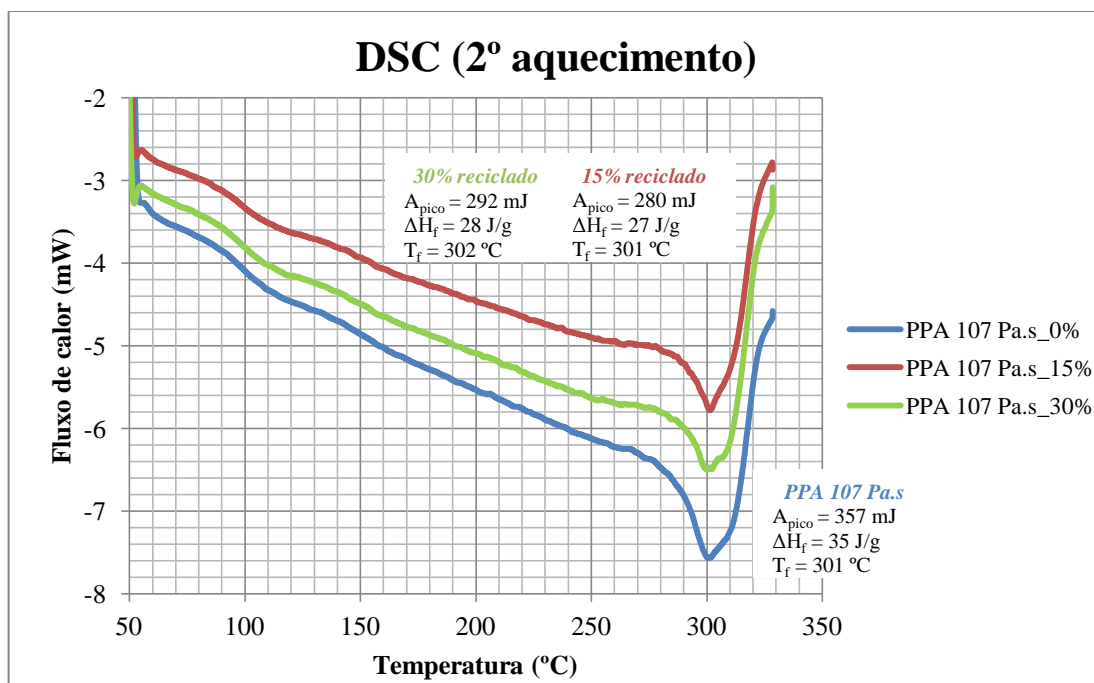


Figura 47: Representação gráfica das curvas DSC no 2º aquecimento às amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s, e com adição de 15% e 30% de material reciclado. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min.

A figura 47 apresenta as curvas DSC no segundo aquecimento das amostras de PPA com 15% e 30% de material reciclado. Ambas as curvas apresentam um comportamento com a temperatura semelhante, evidenciando-se um único pico endotérmico, representativo da fusão do material.

A PPA com 15% de material reciclado possui um pico de fusão à temperatura de 301 °C, enquanto que a PPA com 30% de material reciclado funde aos 302 °C. As diferenças entre as temperaturas de fusão das duas amostras de PPA com diferentes teores de material reciclado, no segundo aquecimento, são pouco expressivas. Não são detetados quaisquer acidentes adicionais nas curvas DSC de ambas as amostras, no segundo aquecimento.

A entalpia de fusão da PPA com 15% de material reciclado (27 J/g) é similar à da PPA com 30% de material reciclado (28 J/g). Tal como analisado nas curvas referentes ao primeiro aquecimento, neste segundo aquecimento a entalpia de fusão da PPA sem material reciclado (35 J/g) é, também, superior às entalpias de fusão das amostras de PPA com material reciclado. Como o material reciclado adicionado já possui parte das suas ligações entre cadeias poliméricas quebradas em ciclos térmicos anteriores, não é necessário tanta energia para fundir as amostras de PPA com mistura de material reciclado.

Analisando a figura 47 observa-se também que, num segundo aquecimento, a adição de material reciclado à PPA 107 Pa.s não acarreta alterações significativas na temperatura de fusão que se mantém à volta de 301-302 °C.

No que diz respeito às entalpias de fusão, observou-se que a PPA virgem apresenta valores de entalpia superiores aos observados para as PPAs adicionadas com material reciclado (15 e 30%), observando-se também que a variação do teor de reciclado não afeta de forma expressiva a entalpia de fusão. Este facto pode indicar que a história térmica do próprio reciclado poderá influir nestes resultados, sendo necessário assegurar um material reciclado com o mesmo passado térmico para uma correta comparação de resultados.

Na figura 48, são exibidas as curvas DSC representativas do comportamento térmico das amostras de PPA com 15% e 30% de material reciclado, durante o arrefecimento. A análise destas curvas deve ser realizada no sentido da maior para a menor temperatura (direita para a esquerda), tal como já efetuado em análises anteriores.

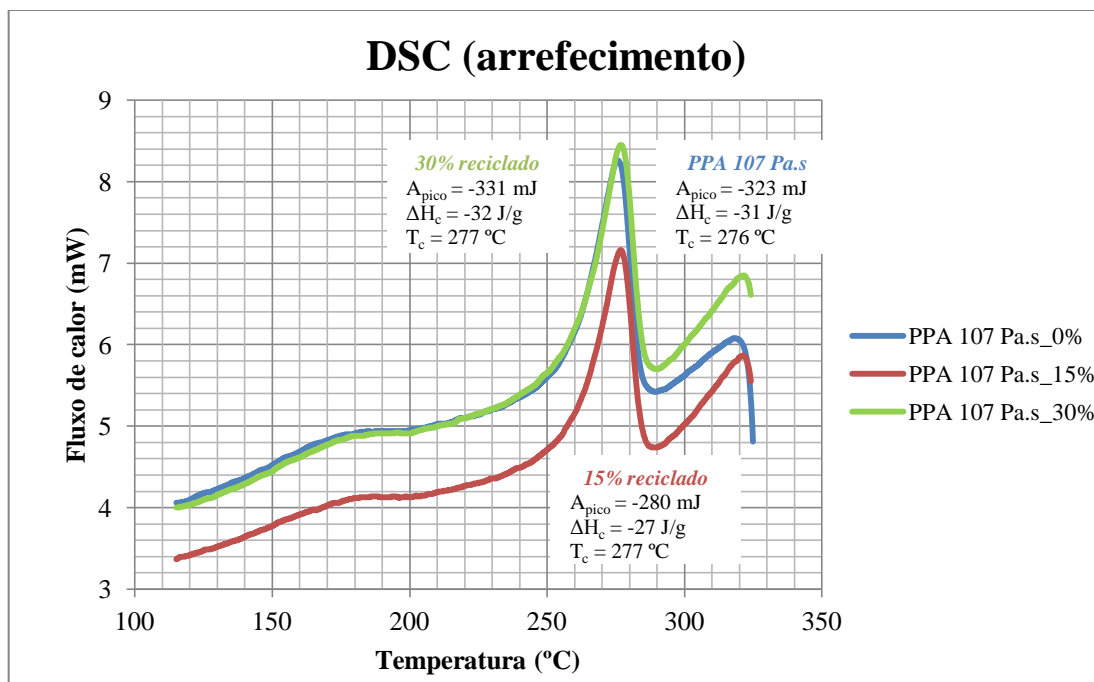


Figura 48: Representação gráfica das curvas DSC no arrefecimento às amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s, e com adição de 15% e 30% de material reciclado. A velocidade de arrefecimento foi de 10 °C/min.



Analisando as curvas da figura 48, observa-se que existe uma diferença no declive na zona da curva referente ao início do arrefecimento e solidificação, entre os 320 e os 290 °C, que é visivelmente superior nas curvas referentes às amostras com material reciclado.

As curvas DSC no arrefecimento evidenciam também um pico exotérmico, referente à cristalização das amostras em estudo. Tanto a PPA com 15% de material reciclado como a PPA com 30% de material reciclado cristalizaram à temperatura de 277 °C, valor ligeiramente superior do observado (276°C) para a PPA virgem, embora muito próximo deste. Foi reportado um efeito semelhante na literatura [60], onde o aumento da temperatura de cristalização foi justificado pelo facto da adição de reciclado à matéria-prima virgem promover a etapa de nucleação do polímero.

Os valores de entalpia da PPA virgem e da PPA com 30% de material reciclado são semelhantes (-31 J/g e -32 J/g, respetivamente). A entalpia da PPA com 15% de material reciclado (-27 J/g) é ligeiramente inferior a estes valores. Tal como anteriormente referido, seria necessário conhecer o passado térmico dos materiais reciclados usados (que não foi controlado no presente estudo) para se poder aprofundar a análise do seu efeito no comportamento entálpico em análise.



7. Discussão global de resultados

Neste capítulo será realizada uma discussão global dos resultados de maior relevo, designadamente os resultados referentes às análises reológicas, térmicas e ao processo, por forma a possibilitar um melhor entendimento das relações existentes entre as várias análises realizadas no presente estudo.

As análises reológicas confirmam as diferenças na viscosidade dos dois lotes de poliftalamida estudados mais detalhadamente, i.e. a PPA com viscosidade de 107 Pa.s e a PPA com viscosidade de 144 Pa.s. A deteção do lote de matéria-prima com MFI não correspondente à tendência expectável, em que registou um MFI elevado para uma viscosidade elevada, permite que o valor de viscosidade seja questionado. Com a análise do MFI não conformidades deste tipo podem ser facilmente monitorizáveis na empresa, prática ainda não enraizada até à data de início deste trabalho.

As análises reológicas às amostras (matéria-prima + material reciclado) confirmaram que a adição de material reciclado tem um impacto no comportamento reológico da formulação, i.e. a fluidez do material aumenta com a adição e com o incremento do teor de material reciclado. A incorporação de material reciclado pode ser especialmente crítica quando realizada em lotes de PPA viscosidade próxima do limite inferior do fornecedor, como é o caso do PPA 107 Pa.s. Neste caso a viscosidade das PPAs é diminuída para valores possivelmente situados abaixo do limite inferior que o fornecedor se compromete a assegurar.

No geral os defeitos identificados nos ensaios de injeção estão associados ao desgaste dos moldes utilizados. No ensaio de injeção em que se variaram as viscosidades da matéria-prima, utilizando a PPA 107 Pa.s e a PPA 144 Pa.s, não foram detetados defeitos visuais resultantes que refletissem essa variação. No entanto foram detetadas variações nos parâmetros que monitorizam o processo de moldação por injeção, que denotam flutuações no processo com a variação da reologia da matéria-prima. As variações nesses parâmetros indicaram a presença de material reciclado no material em produção, quando se compararam com os valores obtidos nas amostras de PPA em estudo. As análises reológicas efetuadas confirmaram que a adição de material reciclado à matéria-prima virgem altera a sua reologia.

A variação dos parâmetros de injeção permitiu observar um agravamento das rebarbas nas condições em que se registaram temperaturas de extração superiores. Apurou-se que a variação de parâmetros operatórios como o tempo de arrefecimento e a temperatura do molde possuem elevada influência no controlo da etapa de arrefecimento e, portanto, na temperatura a que as peças são extraídas da cavidade do molde.

Um outro parâmetro que se evidenciou com elevada importância no âmbito deste estudo é a temperatura a que o material é fundido, que é controlada no processo através do perfil de temperaturas do cilindro que é imposto à injetora (*input* da injetora). Salienta-se que não ocorreu de qualquer defeito ou falha no processo quando a injeção (tanto com a PPA de viscosidade de 107 Pa.s como com a PPA de viscosidade de 144 Pa.s) foi conduzida a uma temperatura média do cilindro consideravelmente mais baixa (298 °C) do que a usada (320 °C), no processamento da PPA pela Yazaki Saltano. Este resultado aponta para o facto da matéria-prima possuir estabilidade térmica suficiente para ser processada a temperaturas inferiores à temperatura de processamento na empresa.

Estes resultados corroboraram a importância de parâmetros como o tempo de arrefecimento, a temperatura do molde e o perfil de temperaturas do cilindro no controlo da ocorrência de defeito nas peças.

As análises térmicas realizadas evidenciaram diferenças entre as PPA com diferentes viscosidades, tanto nos picos referentes às temperaturas de fusão e cristalização e respectivas entalpias, como na variação do fluxo de calor. No âmbito do presente estudo, a análise do comportamento térmico da matéria-prima no primeiro aquecimento (figura 49) possui elevado interesse, uma vez que na moldação por injeção a matéria-prima é submetida a um primeiro e único aquecimento.

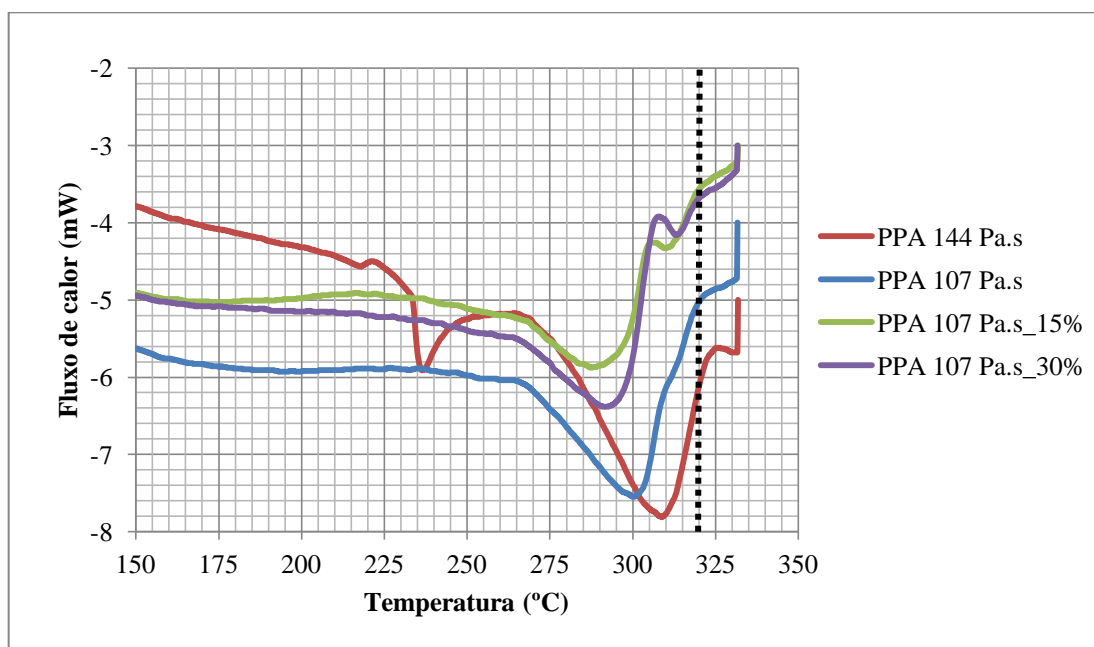


Figura 49: Comparação gráfica entre as temperaturas de fusão registadas nas análises DSC no 1º aquecimento das várias amostras analisadas no presente estudo. A linha vertical a tracejado representa a temperatura utilizada no processamento das PPA na Yazaki Saltano.

Nas curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento, a PPA com viscosidade de 107 Pa.s fundiu à temperatura de 300 °C, valor este inferior à temperatura de fusão da PPA 144 Pa.s (309 °C). Nas formulações de PPA 107 Pa.s adicionadas com 15% e 30% de material reciclado foram registadas temperaturas de fusão de 287 °C e 292 °C, respetivamente. Constatase claramente uma variação da temperatura de fusão das amostras de PPA com a variação da sua reologia, i.e. quanto maior a fluidez (MFI) da matéria-prima, menor a sua temperatura de fusão.

Comparando estes resultados com a curva DSC de referência do *Zytel HTN HPA LG2D*, apresentada na figura 18, observa-se que a temperatura de fusão da PPA 144 Pa.s é semelhante à registada com base na curva de referência (310 °C). A temperatura de fusão da PPA 107 Pa.s (300 °C) é inferior em cerca de 10 °C à de referência e as temperaturas de fusão da PPA 107 Pa.s com 15% e 30% de material reciclado (287 °C e 292 °C, respetivamente) são claramente inferiores à temperatura de referência em cerca de 20 °C.

Num processo de elevada sensibilidade como é o caso da moldação por injeção, em que são ajustadas todas as condições tecnológicas (parâmetros de injeção estacionários de acordo com as especificações da peça a produzir e da matéria-prima utilizada, moldes fabricados segundo as características da matéria-prima utilizada, etc.), as diferenças reportadas nas temperaturas de fusão



podem ser críticas. O processamento desta matéria-prima a temperaturas na ordem dos 320 °C, na Yazaki Saltano, realça estas diferenças entre as temperaturas de fusão. Por outro lado depreende-se que a incorporação de material reciclado no material em produção, terá como consequência um gasto energético desnecessário, caso a empresa mantenha os perfis de temperatura em operação, dado que a formulação com material reciclado funde a temperaturas mais baixas.

A variação do comportamento térmico com a alteração da reologia da matéria-prima é também observada no arrefecimento. A PPA 107 Pa.s cristalizou à temperatura de 276 °C, ligeiramente inferior à da PPA 144 Pa.s que cristalizou aos 279 °C. . Por outro lado as curvas de arrefecimento indicaram também diferenças no comportamento dos calores específicos dos fundidos com a variação da temperatura no arrefecimento. No seu conjunto estes resultados apontam no sentido da PPA 107 Pa.s poder iniciar a sua cristalização mais tarde quando comparada à PPA 144 Pa.s e da transferência de calor durante o seu arrefecimento ocorrer de modo diferente. O eventual "atraso" no início da cristalização e a consideração de eventuais diferenças em coeficientes de transferência de calor, em contexto de igual temperatura de molde e tempo de arrefecimento programados na injetora, podem explicar no momento da extração da peça da cavidade do molde, esta seja extraída com cristalização incompleta. Esta possibilidade justifica que as peças possam estar mecanicamente mais suscetíveis a eventual estricção dos lances.

Apesar da diminuição significativa das temperaturas de fusão das amostras de PPA com a adição de material reciclado, observa-se que as temperaturas de cristalização das PPAs não são praticamente alteradas com a adição de material reciclado. As amostras de PPA com 15% e 30% de reciclado cristalizaram à mesma temperatura de 277 °C devido ao efeito de nucleação promovido pela incorporação de material reciclado, valor este muito próximo da temperatura de cristalização da amostra virgem de PPA 107 Pa.s. Não obstante a proximidade dos picos de fusão das formulações com e sem material reciclado, merece realce o facto se terem detetado diferenças no declive da parte inicial da curva de arrefecimento o que, como já anteriormente discutido, poderá ter um impacto na transferência de calor durante o arrefecimento e por conseguinte na probabilidade de ocorrência do tipo de defeito em análise.

7.1. Outros fatores

A conceção dos moldes possui um papel determinante não só na prevenção de determinados defeitos como os estudados neste trabalho, mas também na otimização do processo de moldação por injeção. Quando realizada corretamente, possibilita não só ganhos em tempos de ciclo (e, consequentemente, em aumento da cadência de produção) mas permite também a obtenção de um produto final de qualidade superior.

Existem três aspetos essenciais da conceção dos moldes que devem ser considerados no presente estudo da ocorrência de defeitos como os lances estendidos: o projeto do sistema de refrigeração do molde, o material de que é fabricado o molde e a rugosidade nas cavidades do molde.

1) Projeto do sistema de refrigeração do molde

Em vários casos a refrigeração dos moldes é insuficiente, devido à falta de canais de refrigeração em torno da cavidade, não permitindo o arrefecimento uniforme das peças. Por este motivo, determinadas zonas das peças são extraídas a temperaturas de extração superiores às desejadas, aumentando a probabilidade de ocorrência de defeitos nessas zonas. As imagens das medições da temperatura da extração nas zonas interna e externa de uma das peças estudadas,



apresentadas em anexo (figura 52 e 54), permitiram identificar que, no momento da extração, a região interna da peça, onde se localizam os lances, está claramente a uma temperatura superior à da parte externa da peça. Como foi referido, uma elevada temperatura nesta zona pode levar à estricção dos lances no momento da extração da peça da cavidade do molde, facto que pode estar associado não só às variações das características reológicas e térmicas das PPA (como se discutiu nas secções anteriores), mas também a um deficiente sistema de arrefecimento do molde.

2) Material constituinte do molde

A escolha do material constituinte do molde deve pressupor sempre um compromisso entre propriedades mecânicas, como a dureza, e térmicas como a sua condutividade térmica. A condutividade térmica do molde é de extrema importância, uma vez que um material com condutividade térmica superior consegue extrair maior quantidade de calor da peça (em circunstâncias de igual diferença de temperaturas ΔT) na etapa de arrefecimento e cristalização do material no interior da cavidade.

A maioria dos moldes em produção na Yazaki Saltano já são bastante antigos e gastos devido à quantidade de ciclos de injeção a que foram submetidos. Para substituição dos moldes com maior desgaste, e garantir a qualidade dos produtos fabricados, a empresa encomenda novos moldes a empresas fabricantes de moldes. Na escolha do material constituinte do molde a percentagem de contração no molde é o principal aspeto relativo à matéria-prima que é tido em consideração por parte dos fabricantes de moldes. Os moldes são desenhados e construídos para que sejam garantidas as cotas do desenho do componente, compensando a contração da matéria-prima e proporcionando a obtenção de peças com elevada precisão dimensional. Desta forma, são prevenidos defeitos na operação posterior de montagem desses componentes. Neste processo, seria igualmente interessante ter em consideração a condutividade térmica da matéria-prima e coeficientes de transferência de calor entre parede do molde e fundido, por forma a ser compensada a menor condutividade térmica de algumas matérias-primas com a superior condutividade térmica dos materiais constituintes dos moldes. Com esta prática seriam melhoradas as transferências de calor entre o material fundido e o molde, o que levaria a um arrefecimento mais rápido e uniforme do material. Seria assim diminuída a temperatura das zonas interiores da peça no momento da extração e reduzida, assim, a probabilidade de ocorrência de defeitos como lances estendidos.

3) Rugosidade das cavidades do molde

Neste contexto, a rugosidade das cavidades do molde é outro aspeto que deve ser tido em consideração. A rugosidade das superfícies das cavidades do molde é originada pelo elevado número de ciclos a que este é submetido. Durante o estágio na empresa foi recolhida a informação de que os moldes novos não suscitam tantas ocorrências de lances estendidos quando comparados com os mais antigos. Este facto pode ter duas explicações possíveis: os moldes novos possuem um sistema de refrigeração mais eficiente que permite o arrefecimento uniforme de todas as zonas da peça ou a existência de rugosidade nos moldes mais antigos favorece a ocorrência deste tipo de defeitos.

Considerando que a estricção dos lances (lances estendidos) é provocada pelo atrito entre a cavidade e determinadas zonas da peça onde o material se encontra mais quente, no momento da extração, o aumento da rugosidade da cavidade tende a potenciar esse efeito.



Uma solução para este problema poderia passar pelo tratamento térmico das cavidades dos moldes. Desta forma seria aumentada a dureza superficial do material nesse local, diminuindo-se o desgaste do molde.

8. Conclusões do estudo

O presente trabalho contextualizou um estudo realizado na Yazaki Saltano sobre a influência da variação da viscosidade, das poliftalamidas (*Zytel®HTNHPA LG2D*) utilizadas no fabrico de conectores para a indústria automóvel. O principal objetivo deste estudo visava compreender se as flutuações detetadas na reologia de diferentes lotes de *Zytel®HTNHPA LG2D* tinham impacto no comportamento do material durante a moldação por injeção e, por conseguinte, originar alguns defeitos reportados pela empresa.

O processo de moldação por injeção de plásticos é influenciado por diversas variáveis, relacionadas com a afinação da máquina de injeção e periféricos, com a conceção dos moldes, com os parâmetros operatórios do processo e com a variabilidade das características reológicas e térmicas da matéria-prima ou diferenças nas condições de temperatura ambiente. A variação de qualquer um destes fatores, ou de vários em simultâneo, pode conduzir à ocorrência de defeitos ou não conformidades no produto final. No presente trabalho foi dada especial ênfase ao estudo do contributo da variação das características reológicas e térmicas das PPA e da variação de determinados parâmetros do processo na ocorrência de defeitos e/ou flutuações na moldação por injeção.

Até ao início deste estágio, a empresa nunca havia realizado qualquer estudo à matéria-prima utilizada no processo.

A realização de análises reológicas, como a determinação do MFI, é imprescindível não só para a monitorização de variações nas características reológicas dos lotes de PPA que chegam à empresa, mas também para um maior conhecimento da reologia do material que é utilizado na produção de conectores. Observou-se que existem correlações entre a reologia e o comportamento térmico da matéria-prima, facto suportado pelos resultados das análises térmicas realizadas, nomeadamente pelas variações na posição dos picos de fusão e de cristalização para os diferentes lotes de PPA. Neste contexto, observou-se que o limite inferior de viscosidade do fornecedor é o mais crítico, por conduzir a maiores probabilidades de ocorrência de defeitos como rebarbas e/ou lances estendidos. Foi visto que para lotes de PPA de inferior viscosidade, as temperaturas em operação na empresa para esta matéria-prima (320 °C) podem levar a um aquecimento desnecessário do material tendo em conta a temperatura de fusão da matéria-prima. Foi também observado que as diferenças no comportamento térmico durante o arrefecimento (temperatura de cristalização e *Cps*) entre as PPA com diferentes viscosidades podem implicar que, na prática, a peça não tenha completado a sua cristalização no momento da extração do molde. Nestas condições a peça poderá ser extraída a temperatura superior, o que a torna mais dútil e consequentemente mais vulnerável à eventual estricção dos lances.

Os testes de injeção realizados permitiram a identificação dos parâmetros de maior relevo para o controlo da ocorrência de defeitos, que correspondem àqueles que conduziram à extração das peças a temperaturas superiores: foram eles o tempo de arrefecimento, a temperatura do molde e, embora não tão influente no aumento da temperatura de extração, a temperatura de cilindro.

Conclui-se que a atual solução da empresa em aumentar o tempo de arrefecimento (em 2 segundos), sempre que é detetada a ocorrência de lance estendido, é uma medida corretiva suportada pelas conclusões do presente trabalho. Com essa ação, é concedido maior tempo ao material para arrefecimento e organização da sua estrutura cristalina, melhorando as suas propriedades mecânicas no momento da extração e diminuindo a probabilidade de ocorrência desse defeito.



Neste estudo, concluiu-se ainda que uma diminuição da temperatura média de cilindro em cerca de 5 a 10 °C, nos casos da produção com lotes de PPA de baixa viscosidade, pode ser uma medida a encetar pela empresa. Esta medida justifica-se pelo facto de assim ser fornecida apenas a quantidade de energia necessária à fusão do material. Na etapa de arrefecimento a cristalização, não sendo necessário extrair tanto calor à peça, esta deverá encontrar-se a temperatura mais baixa temperatura no momento da extracção com consequente benefício das propriedades mecânicas. Comparado com o aumento do tempo de arrefecimento (solução atual na empresa), esta medida possui a vantagem de não diminuir a cadência de produção.

A temperatura do molde poderia igualmente ser ajustada dado que, a par do tempo de arrefecimento, é um parâmetro-chave para o controlo da etapa de arrefecimento. Seria proposto uma redução da temperatura do molde atual por via a arrefecer mais o material e, no momento da extração a peça se encontrar mais fria. Contudo, esta solução não é possível uma vez que o valor atual desta temperatura já se encontra no mínimo permitido pelos equipamentos periféricos de refrigeração. Ainda assim, mesmo que fosse possível a diminuição deste parâmetro não seria aconselhável, pois seria aumentada a velocidade de arrefecimento do material. Nestas condições poderia ser afetada a cristalização adequada do material e, por consequência, prejudicado o acabamento superficial e as propriedades mecânicas do produto final.

Todos os ajustes propostos aos parâmetros do processo possuem um cariz corretivo. No entanto, conhecendo-se de antemão as características reológicas do material a entrar em produção, estas medidas podem ser implementadas preventivamente no processo.

A incorporação de material reciclado nas PPAs afeta a sua reologia, i.e. aumenta a sua fluidez, condicionando a viscosidade da formulação que se torna inferior condição inicial de viscosidade do lote de PPA usado. Observou-se que o caso mais crítico ocorre quando o material reciclado é incorporado em lotes de PPA de mais baixa viscosidade, como é o caso do PPA 107 Pa.s, conduzindo a uma situação em que a formulação resultante passará a ter uma viscosidade abaixo do limite mínimo definido na empresa e assegurado pelo fornecedor de matéria prima. Associada a essa alteração de reologia do material, verifica-se também uma alteração das suas características térmicas. Os picos referentes às temperaturas de fusão das PPAs com material reciclado, no 1º aquecimento, deslocam-se para menores temperaturas, o que significa que a adição de material reciclado à matéria-prima diminui a temperatura necessária para a sua fusão.

Conclui-se que, apesar da apreciável diminuição da temperatura necessária para fundir o material adicionado com reciclado, o reciclado exerce um efeito promotor da nucleação do material, iniciando-se a sua cristalização a temperatura superior.

Em conclusão os do presente trabalho de estágio sugerem o interesse de negociar o ajuste do limite inferior do intervalo de viscosidade do fornecedor, por forma a minimizar a variabilidade de valores de viscosidade dos lotes de PPA que chegam à empresa. Os resultados obtidos aconselham a contração do intervalo de valores de viscosidade para a gama de valores]120;170[Pa.s. O valor mínimo de viscosidade deste intervalo (120 Pa.s) justifica-se pelo facto de se ter detetado ocorrência de defeitos numa produção em que se estima ter sido utilizada uma PPA com viscosidade de cerca de 115 Pa.s.



9. Sugestões de melhoria para a Yazaki Saltano

Na sequência dos dados e conhecimento do processo de produção da empresa, adquiridos durante o tempo de estágio, e após a análise global de todos os resultados obtidos no presente estudo, são sintetizados alguns pontos onde a empresa pode intervir, não só preventivamente mas também corretivamente, perante a ocorrência dos defeitos reportados na empresa nos produtos estudados.

1. Inventariar e monitorizar dados referentes às características reológicas dos lotes de matéria-prima que chegam à Yazaki Saltano.
2. Realizar testes MFI periódicos para garantir a estabilidade das características reológicas das matérias-primas fornecidas.
3. Melhorar o acompanhamento dessas matérias-primas ao longo do processo, por forma a serem conhecidas exatamente as características reológicas das matérias-primas em produção.
4. No caso de ser realizada mistura com material reciclado e/ou corantes, perceber exatamente qual a sua influência nas condições reológicas das matérias-primas. Fixar um valor de % de material reciclado a adicionar ao material.
5. Identificar as fichas de produção com dados reológicos da matéria-prima, como a viscosidade, bem como a referência do lote e data de chegada à empresa. Melhoramento do rastreamento futuro de possíveis defeitos e relação com a reologia das matérias-primas.
6. Perante todos os dados anteriores, definir medidas a tomar, no processo de moldação por injeção, para prevenir a ocorrência de defeitos em lotes de matéria-prima de menor viscosidade (maior fluidez) perante a adição de material reciclado e/ou corantes.
7. Como foi comprovado neste trabalho, nos casos descritos, deve-se reduzir a temperatura do cilindro entre 5-10 °C relativamente aos 320 °C, aumentar o tempo de arrefecimento em 2 segundos, ou reduzir a temperatura do molde.
8. Uma outra alternativa seria reduzir a velocidade de arrefecimento do material, aumentando o tempo de arrefecimento e temperatura do molde por via a ser promovida uma cristalização mais lenta, conferindo maior tempo para a organização da estrutura cristalina das PPA. Com esta solução, prejudicar-se-ia obviamente a cadência de produção destes produtos, em prol da maior qualidade do produto final.
9. Sugere-se a realização de uma estatística de qualidade gráfica, que permita perceber quais são os pontos críticos, ou possíveis origens de determinados defeitos, onde a empresa deve atuar. Para ser possível a realização dessa estatística de defeitos devem ser recolhidos dados como: nº de defeitos detetados na produção (quantidade de peças com lances estendidos, rebarbas ou incompletas, lote de matéria-prima juntamente com a data de chegada e característica reológica, máquina e molde onde foi realizada a produção dessas peças defeituosas e data da produção. Estes dados seriam tratados no sentido de identificar matérias-primas, produtos e/ou determinados defeitos reincidentes, relacionando-os numa escala temporal. São dados os seguintes exemplos:
 - Nº de ocorrências, por mês/ano, numa determinada matéria-prima ou produto
 - Frequência de determinado defeito, por mês/ano, numa determinada matéria-prima ou produto



10. Trabalho futuro

O presente estudo deixou em aberto algumas questões de especial interesse para explorar em estudos futuros, no seguimento deste.

1. A continuação da realização de análises reológicas a amostras dos lotes de PPA (mas também de outras matérias-primas de interesse como o PBT com 15% de fibra de vidro utilizado em larga escala no processo produtivo da empresa) permite a obtenção de mais pontos que possibilitarão estabelecer a correlação pretendida entre viscosidade (Pa.s) e o índice de fluidez ou MFI (g/10 min). O atual estudo forneceu valores de MFI referência para as PPAs, que devem ser considerados para comparação com os resultados obtidos em futuras análises.
2. A medição das temperaturas de extração de lotes com diferentes viscosidades, próximas dos limites inferior e superior como o PPA 107 Pa.s e o PPA 144 Pa.s, em teste de injeção sem variação dos parâmetros de injeção. Este teste pretende corroborar, na prática, a hipótese colocada de que lotes de PPA de menor viscosidade são extraídos a temperatura superior devido ao atraso registado no início da cristalização (temperatura de cristalização mais baixa).
3. Realizar a caracterização reológica e térmica de amostras de matéria-prima com vários teores de material reciclado, no sentido de se perceber até que teor de material reciclado se verifica o efeito de nucleação.
4. Submeter lotes com diferentes viscosidades, próximas dos limites inferior e superior como o PPA 107 Pa.s e o PPA 144 Pa.s, e diferentes teores de material reciclado adicionado à moldação por injeção e monitorizar possível ocorrência de defeitos e variações nos parâmetros de controlo do processo. Juntamente com a caracterização reológica e térmica de amostras de matéria-prima com vários teores de material reciclado, estes ensaios de injeção visam compreender até que teor é viável incorporar material reciclado na matéria-prima, tendo em consideração os dados recolhidos na literatura que referem que não é aconselhável a incorporação de teores de material reciclado superiores a 25% sob pena de se levar à degradação do material.
5. Realizar análises térmicas por DSC com arrefecimento controlado a 10 °C/min, seguidamente ao 1º aquecimento do material, com o objetivo de verificar eventuais alterações no comportamento da matéria-prima num "1º arrefecimento".
6. Estudar possíveis alterações na difusividade e condutividade térmica do fundido das PPAs com a variação da sua viscosidade.
7. Realizar estudo das características térmicas e propriedades mecânicas de peças conformes e peças com defeitos obtidas na mesma produção.

Referências

- [1] Chen, Z., Turng, L.-S. (2005) *A Review of Current Developments in Process and Quality Control for Injection Molding*, Advances in Polymer Technology, Vol. 24, No. 3, 165-182.
- [2] Goodship, V. (2004) *ARBURG Pratical Guide to Injection Moulding*, Rapra Technology Limited, UK, 1-46.
- [3] Fung, C.-P., Hwang, J.-R., Hsu, C.-C. (2003) *The Effect of Injection Molding Process Parameters on the Tensile Properties of Short Glass Fiber-Reinforced PBT*, Polymer-Plastics Technology And Engineering, Vol. 42, No. 1, 45-63.
- [4] Jeng, M.-C., Fung, C.-P., Li, T.-C. (2002) *The study on the tribological properties of fiber-reinforced PBT composites for various injection molding process parameters*, Wear 252, 934-945.
- [5] Fung, C.-P. (2004) *Fibre orientation of fibre-reinforced PBT composites in injection moulding*, Plastics, Rubbers and Composites, Vol. 33, N° 4, 170-176.
- [6] Pantani, R., Coccorullo, I., Speranza, V., Titomanlio, G. (2005) *Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers*, Prog. Polym. Sci. 30, 1185-1222.
- [7] Site da empresa, Yazaki-Europe: <http://www.yazaki-europe.com/>, acedido em 27/11/2013.
- [8] Crawford, R. J. (1998) *Plastics Engineering*, 3rd edition, BH, Oxford, 278-285.
- [9] Bryce, D. M. (1996) *Plastic Injection Molding: Manufacturing Process Fundamentals*, Vol.1, SME, USA, 1-55.
- [10] Johannaber, F. (2008) *Injection Molding Machines: A User's Guide*, Hanser Verlag, 1-378.
- [11] Site da web: <http://www.rutlandplastics.co.uk/images/Moulding%20Machine%20lg.jpg>, acedido em 20/10/2014.
- [12] Technical paper: *A Guide to Polyolefin Injection Molding*, Lyondell Company, USA, 1-47.
- [13] Lima, L.-T., Auras, R., Rubino, M. (2008) *Processing technologies for poly(lactic acid)*, Progress in Polymer Science, 33, 830-832.
- [14] site da web: <http://www.multi-mold.com/UploadFiles/injectionmold.jpg>, acedido em 20/10/2014.
- [15] site da web: <http://www.moldesinjecaoplasticos.com.br/padronizacaofacil.asp>, acedido em 29/12/2014.
- [16] Technical paper, *Injection Molding Polypropylene*, Basell Polyolefins, USA, 14-19.
- [17] Chen, W.-C., Fu, G.-L., Tai, P.-H., Deng, W.-J. (2009) *Process parameter optimization for MIMO plastic injection molding via soft computing*, Expert Systems with Applications, 36, 1114-1122.

- [18] Kim, S.-W., Turng, L.-S. (2004) *Developments of three-dimensional computer-aided engineering simulation for injection moulding*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 12, 151-173.
- [19] Lee, S. W. *et al.* (2011) *Effects of process parameters in plastic, metal, and ceramic injection molding processes*, Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 23, No. 3, 127-138.
- [20] Oktem, H., Erzurumlu, T., Uzman, I. (2007) *Application of Taguchi optimization technique in determining plastic injection molding process parameters for a thin-shell part*, Materials and Design, 28, 1271-1278.
- [21] Data sheet, DuPont. *Zytel® HTN: high performance polyamide resin - Zytel® HTNHPA-LG2D DN000*, 2008, 1-2.
- [22] Data sheet, DuPont. *Crastin® PBT: thermoplastic polyester resin - Crastin® S620F20 NC010*, 2005, 1-4.
- [23] Platt, D. K. (2003) *Engineering and High Performance Plastics*, Rapra Technology, UK, 1-15.
- [24] Lai, H. (2014) *Plastic Engineering Materials Applied in Automobile Manufacturing*, Proceedings of the 9th International Symposium on Linear Drives for Industry Applications, Volume 1, Lecture Notes in Electrical Engineering, Volume 270, 141-145.
- [25] Site da DuPont: <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/thermoplastics/Articles/High-performance-polyamides.html>, acedido em 20/12/2013.
- [26] Glasscock, D., Atolino, W., Kozielski, G., Martens, M., *High Performance Polyamides Fulfill Demanding Requirements for Automotive Thermal Management Components*, DuPont Whitepaper, USA, 1-9, obtido em: <http://plastics.dupont.com/plastics/pdflit/americas/zytel/HTN-whitepaper-R8.pdf>, e acedido em 08/04/2014.
- [27] Kemmish, D. J. (2011) *Practical Guide to High Performance Engineering Plastics*, Chapter 3, Smithers Rapra Technology, 47-54.
- [28] Mann, D. (1999) *Automotive Plastics & Composites - Worldwide Markets & Trends to 2007*, Elsevier Advanced Technology, 32-34.
- [29] Wilks, E. S. (2001) *Industrial Polymers Handbook: Products, Processes and Applications*, vol.1, Wiley-VCH, 262-341.
- [30] Fink, J. K. (2008) *High Performance Polymers*, William Andrew, 391-417.
- [31] Design guide: (2003) *Amodel® Polyphthalamide*, Solvay Advanced Polymers, USA, 1-118.
- [32] Data sheet, DuPont. *Zytel® HTN54G15HSLR NC010*, USA, 2014, 1-5.
- [33] Lyon, R. E. (2004) *Plastics and Rubber*, Chapter 3, The McGraw-Hill Companies, USA, 3.2-3.10.
- [34] Data sheet, DuPont. (2004) *Zytel® nylon: thermoplastic polyester resin - Zytel® 101 NC010*, 1-5.

- [35] Site da web:
<http://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/Zytel%C2%AE+101+NC010/DuPont+Engineering+Polymers/52/84f2fe69/SI>, acedido em 28/12/2013.
- [36] *Semi-Aromatic polyamides (polyphthalamides)*, Chapter 3, acedido no link da web:
<http://info.smithersrapra.com/downloads/chapters/Chapter%2003.pdf>, em 23/04/2014.
- [37] Wunderlich, B. (2005) *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer, Netherlands, 343.
- [38] Technical paper: (2008) *Zytel HTN[®]PPA - high performance polyamide*, DuPont, USA, 1-4.
- [39] Han, C. D. (2007) *Rheology and Processing of Polymeric Materials: Polymer Rheology*, Oxford University Press, Vol.1, USA, 3-7.
- [40] Vlachopoulos, J. and David Strutt. (2003) *The role of rheology in polymer extrusion*. New Technology for Extrusion Conference. Milan, Italy. Nov.
- [41] Scheirs, J., Long, T. E. (2003) *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons Ltd, England, 293-317.
- [42] Callister, W. D. (2001) *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 5th ed., USA, 82-87.
- [43] Cowie, J. M. G. (1991) *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press, 2nd ed., UK, 207-209.
- [44] Barrera, M.A., Vega, J.F., Aguilar, M., Salazar, J. M.-. (2006) *Melt flow index on high molecular weight polyethylene: A comparative study of experiments and simulation*, Journal of Materials Processing Technology 174, 171–177.
- [45] *MFI testing: Viscosity Measurement of Thermoplastic Polymers*. Budapest. Ficheiro pdf obtido em: http://www.pt.bme.hu/futotargyak/44_BMEGEPTAG0P_2013tavasz/b1_mfi_v01.pdf, em 23/10/2013.
- [46] Technical paper: (2003) *Masterbatches, Melt Flow Index*, Cabot Corporation, U.S.A., 1-5.
- [47] Raj, M. M., Patel, H. V., Raj, L. M., Patel, N. K. (2013) *Studies on Mechanical Properties of Recycled Polypropylene Blended with Virgin Polypropylene*, IJSIT, vol.2 n°3, India, 194-203.
- [48] Ronkay, F. (2013) *Effect of Recycling on the Rheological, Mechanical and Optical Properties of Polycarbonate*, Acta Polytechnica Hungarica, vol.10 No 1, Hungary, 209-220.
- [49] Rosato, D. V., Rosato, D. V., Rosato, M. G. (2000) *Injection Molding Handbook*, Kluwer Academic Publishers, 3rd ed., USA, 607-608.
- [50] Molding guide: (2001) *Zytel[®]HTN high performance polyamide*, DuPont, USA, 1-16.
- [51] Processing guide: (2014) *Amodel[®]PPA*, Solvay Specialty Polymers, USA, 1-24.
- [52] Park, C.-S., Lee, K.-J., Nam, J.-D., Kim, S.-W. (2000) *Crystallization Kinetics of Glass Fiber Reinforced PBT Composites*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, 576–585.

- [53] Park, C.-S., Lee, K.-J., Nam, J.-D., Kim, S.-W., Lee, Y. K. (2002) *Crystallinity Morphology and Dynamic Mechanical Characteristics of PBT Polymer and Glass Fiber-Reinforced Composites*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, 478–488.
- [54] Sepe, M. (2014) *Melt flow rate testing - part 8*, Plastics Technology, acedido no link da web: <http://www.ptonline.com/columns/melt-flow-rate-testingpart-8>, em 29/04/2014.
- [55] Sperling, L. H. (2005) *Introdution to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, 4th ed., USA, 4.
- [56] site da web: http://cnx.org/contents/ecbec83e-aab4-43bc-a26f-38af1328886d@1/Molecular_Weight_of_Polymers, acedido em 18/03/2014.
- [57] Huang, Y.-p., Xu, X., Luo, X.-l., Ma, D.-z. (2002) *Molecular weight dependence of the melting behavior of Poly(ϵ -caprolactone)*, Chinese Journal of Polymer Science, vol.20 No.1, 45-51.
- [58] Strong, A. B. (2008) *Fundamentals of Composites Manufacturing*, Society of Manufacturing Engineers, 2nd ed., USA, 24-27.
- [59] site da web: <http://www.chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/reologia/P%C3%A1ginas/9.%20Outros%20Fatores.html>, acedido em 27/11/2014.
- [60] Kaizersberger, E., Knappe, S., Opfermann, J., Möhler, H. (1993) *The influence of recycled material on the crystallization kinetics of thermoplastic polymers*, Journal of Thermal Analysis, vol.40, 821-829.
- [61] Catálogo: (2004) *Yazaki Engineering Standard Connectors*, 38-51, obtido em http://www.yazaki-na.com/user_area/uploads/YESC_Catalog.pdf.
- [62] Braga, C. I., Rezende, M. C., Costa, M. L. (2011) *Methodology for DSC calibration in high heating rates*, J. Aerosp. Technol. Manag, vol.3 No.2, 179-192.
- [63] Schick, C. (2009) *Differential Scanning Calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers*, Anal. Bioanal. Chem., 1589-1611.
- [64] Technical paper: (2013) *Differential Scanning Calorimetry (DSC): A Beginner's Guide*, Perkin Elmer, USA, 1-9.
- [65] Gabbott, P. (2007) *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, UK, 2-49.
- [66] Documento obtido no link da web: <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/DiffScanningCal.pdf>, acedido em 02-04-2014.
- [67] DuPont analysis report: Schmitt, B. C.-. (2013) *Analysis report: EP20538 TR1*, DuPont European Technical Center, Switzerland, 1-5.
- [68] Dawson, A., Rides, M., Urquhart, J., Brown, C. S. (2000) *Thermal conductivity of polymer melt and implications of uncertainties in data for process simulation*, Report, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, 1-17.

Anexos

I. Resultados

i. Análises reológicas

Nas tabelas 15 e 16 constam todos os dados experimentais relativos à amostragem e resultados da determinação do índice de fluidez (MFI), aos lotes de PPA "virgem" e às amostras da adição de 15% e 30% de material reciclado ao lote de PPA 107 Pa.s. Nesta constam as informações relativas à referência do lote analisado e valor de viscosidade respectivo. São mostrados igualmente os resultados de cada toma de material realizada no ensaio (em g/10 min) e média das 4 tomas (em g/10 min) realizadas para cada amostra de teste, correspondendo esta última o valor de MFI de cada amostra analisada.

Tabela 15: Registo dos resultados MFI às várias amostras de PPA analisadas. Constam a referência do lote do fornecedor, valor de viscosidade (Pa.s) respetivo, resultados de cada toma realizada e média (em g/10 min).

<i>Material</i>	<i>Amostra</i>	<i>Lote Fornecedor</i>	<i>Viscosidade (Pa.s)</i>	<i>Tomas</i>	<i>Resultados (g/10 min)</i>	<i>Média (g/10 min)</i>
<i>Zytel HTN HPA LG2D DG002</i>	A	EA2OBZ2101	107	1	20,05	19,39
				2	20,01	
				3	18,5	
				4	19	
	B	EA2OB22101	144	1	14,62	14,66
				2	14,13	
				3	15,24	
				4	14,66	
	C	NM3NEQG102	148	1	19,58	19,92
				2	19,13	
				3	20,11	
				4	20,87	
	C1	NM3NEQG102	148	1	20,02	19,51
				2	19,83	
				3	18,2	
				4	20	
	D	EA2OC52101	117	1	20,27	19,34
				2	19,13	
				3	18,7	
				4	19,26	
	E	EA20E3A101	127	1	18,84	19,33
				2	19,76	
				3	18,82	
				4	19,88	

Tabela 16: Registo dos resultados MFI às amostras de PPA com incorporação de 15% e 30% de material reciclado.

<i>Material</i>	<i>Amostra</i>	<i>Lote Fornecedor</i>	<i>Viscosidade (Pa.s)</i>	<i>% de reciclado</i>	<i>Tomas</i>	<i>Resultados (g/10 min)</i>	<i>Média (g/10 min)</i>
Zytel HTN HPA LG2D DG002	A			0	1	20,05	19,39
					2	20,01	
					3	18,5	
					4	19	
	R1	EA2OBZ2101	107	15	1	19,78	20,39
					2	19,5	
					3	20,83	
					4	21,45	
	R2			30	1	21,62	22,02
					2	21,62	
					3	21,56	
					4	23,28	

Na tabela 17 constam os resultados das análises ao teor de H₂O das amostras A, B e C, logo após serem retiradas da embalagem.

Tabela 17: Resultados das medições de % de H₂O às amostras A, B e C, logo após recolha da embalagem.

<i>Amostra</i>	<i>Lote</i>	<i>Viscosidade (Pa.s)</i>	<i>MFI (g/10 min)</i>	<i>massa (g)</i>	<i>%H2O (na embalagem)</i>	<i>%H2O máx.</i>	<i>ΔT (°C)</i>
A	EA2OBZ2101	107	19,39	22,16	0,02%		
B	EA2OB22101	144	14,66	22,59	0,02%	< 0,1%	0 - 125
C	NM3NEQG102	148	19,92	22,38	0,05%		

ii. Análises térmicas

Nas figuras 50 e 51 são apresentadas as curvas DSC obtidas nos testes realizados às amostras de PPA de baixa viscosidade (107 Pa.s) com variação da velocidade de aquecimento e arrefecimento de 10 °C/min e 20 °C/min, respectivamente.

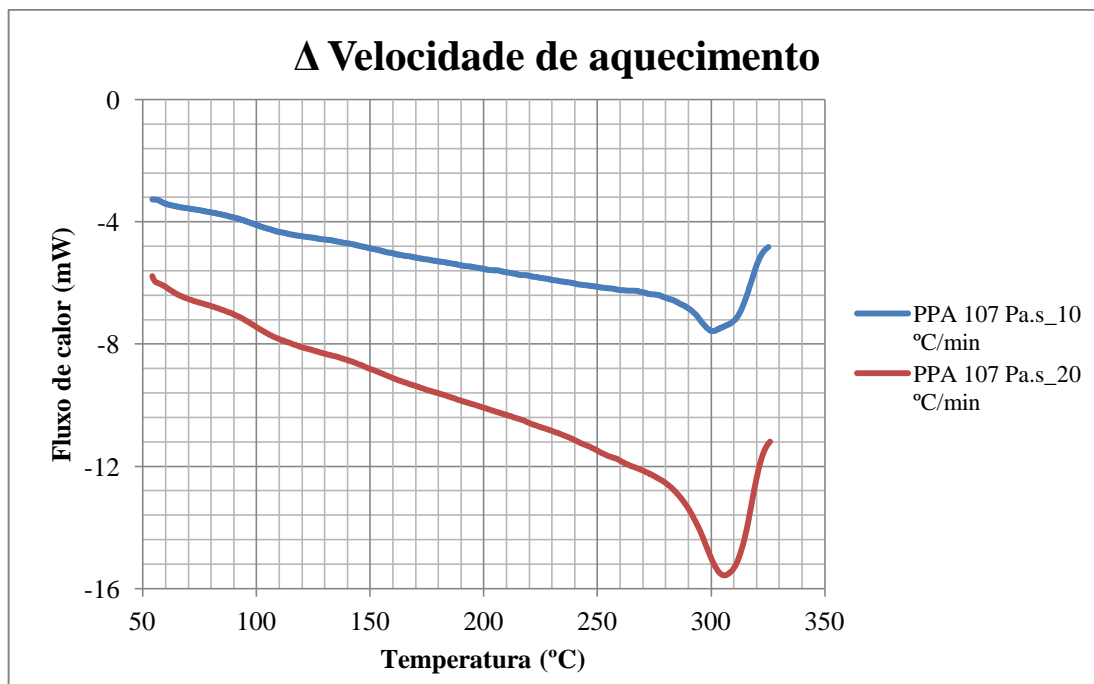


Figura 50: Curvas obtidas nos testes DSC no aquecimento às amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min e 20 °C/min.

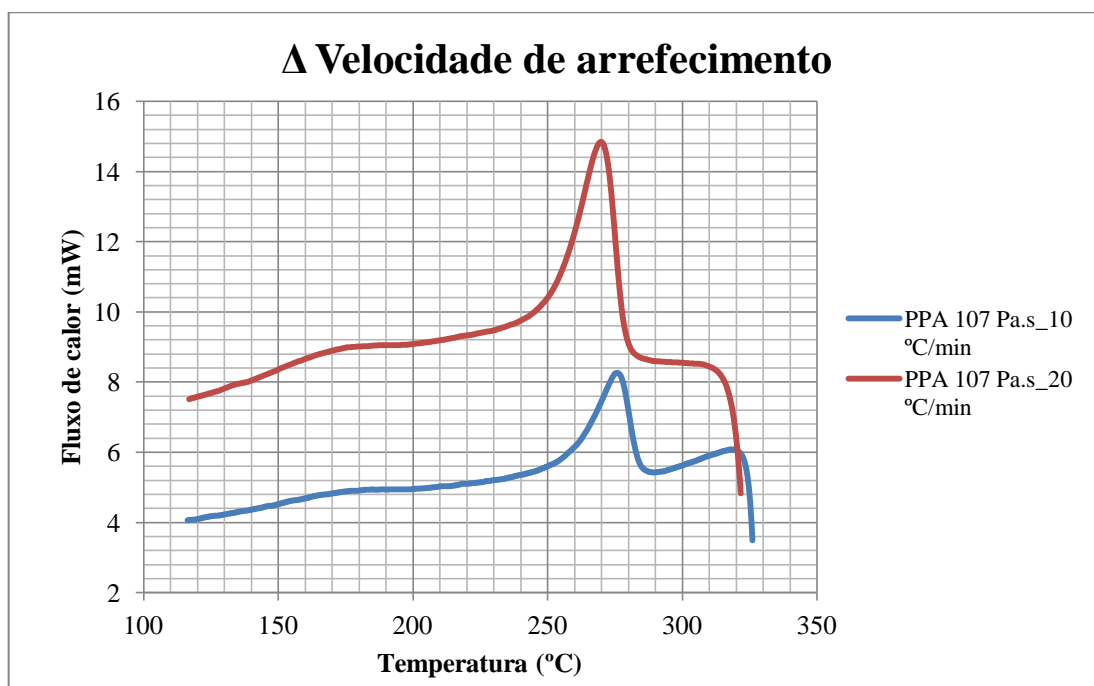


Figura 51: Curvas obtidas nos testes DSC no arrefecimento às amostras de PPA com viscosidade de 107 Pa.s. A velocidade de arrefecimento foi de 10 °C/min e 20 °C/min.

iii. Análises no processo de moldação por injeção

a) *Variação dos parâmetros de injeção*

Estimativa de velocidade de injeção

Os dados relativos à velocidade de injeção, mostrados no painel da injetora da Yazaki Saltano, na qual se realizou o teste de injeção de variação dos parâmetros de injeção, são expressos em percentagem (%) da velocidade de injeção máxima da máquina. Foi necessário, portanto, realizar uma conversão desta unidade por via a serem mostrados resultados mais elucidativos.

No manual da referida máquina, apenas consta o valor relativo ao rácio de injeção (R), de $125 \text{ cm}^3/\text{s}$. Utilizando este valor, procedeu-se ao cálculo da velocidade de injeção máxima ($s_{\text{máx.}}$), expressa em mm/s. Para esta determinação recorreu-se à equação de fluxo-volume, mostrada na equação (1).

$$R = s_{\text{máx.}} \times \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (1)$$

Nesta é mostrado que o rácio de injeção (R) é igual ao produto da velocidade máxima da injetora ($s_{\text{máx.}}$) com a área de secção correspondente ao cilindro, onde d representa o diâmetro do cilindro. O cilindro em utilização tem um diâmetro de 36 mm.

Num segundo passo foi realizada a conversão final de unidades, através do produto da velocidade de injeção (em %), ajustada na máquina, com a velocidade máxima de injeção, em mm/s (equação 2).

$$s \text{ (mm/s)} = s \text{ (\%)} \times s_{\text{máx.}} \quad (2)$$

Observações

Na tabela 18 são apresentados os resultados esperados, e observações realizadas às peças obtidas para cada condição de teste.

Tabela 18: Resultados esperados e observações realizadas às peças obtidas no teste de variação dos parâmetros de injeção.

<i>Teste/ Condição</i>	<i>Resultados esperados</i>	<i>Observações</i>
A	Texturação superior (já tirada imediatamente após injeção). Rebarbas.	Visível pequenas zonas com excesso de material.
B	Peça sem defeito, bom acabamento superficial.	Nenhum defeito observável.
C	Texturação superior. Menor qualidade do acabamento superficial. Possíveis defeitos/marcas de extratores nas peças. Possível variação dimensional.	Visível pequenas zonas com excesso de material.
D	(para o mesmo tempo de arrefecimento - arrefecimento mais lento). Texturação superior (idem). Possível variação dimensional.	Visível pequenas zonas com excesso de material.
E	(para o mesmo tempo de arrefecimento - arrefecimento mais lento). Texturação superior (idem). Possível variação dimensional.	Visível pequenas zonas com excesso de material. Pequena rebarba.
F	Temperatura do cilindro dentro dos valores normais ($T_{média}=311,5\text{ °C}$). Existência de defeito?	Não foi perceptível qualquer defeito nas peças.
G	Temperatura de cilindro relativamente mais baixa ($media=297,5\text{ °C}$). Possibilidade de moldagem deficiente.	Não foi visível moldagem deficiente nem qualquer outro defeito nas peças.
H	Temperatura do cilindro dentro dos valores normais ($T_{média}=312,5\text{ °C}$). Existência de defeito?	Não foi perceptível qualquer defeito nas peças.
I	Maior velocidade de injeção - maior tempo de plastificação do material. Possibilidade de existência de rebarbas.	É perceptível uma pequena rebarba em algumas zonas das peças.
J	Variação da almofada dada a menor velocidade de injeção (superior 1 mm face ao valor normal). Possível variação dimensional.	Variação dimensional não verificada ainda. Não é perceptível moldagem deficiente ou outros defeitos.
L	Maior velocidade de injeção - maior tempo de plastificação do material. Possibilidade de existência de rebarbas.	É perceptível uma pequena rebarba em algumas zonas das peças, embora menor que na condição I.

Medições da temperatura de extração

Na figura 52 podem ser visualizadas a imagem térmica da zona interior de uma das peças estudadas, na sua condição actual, e, em comparação, a imagem real da mesma zona da peça. A medição térmica foi realizada após a extração da peça do molde. Na tabela 19 são apresentadas as temperaturas referentes aos pontos marcados na figura 52.

O que se pretende demonstrar com as figuras abaixo é muito simples: após medição da temperatura de extração em várias zonas de uma peça produzida na condição actual na Yazaki Saltano, verifica-se de forma evidente que a zona mais quente, no momento da extração, é a zona interior da peça, onde se encontram os lances.

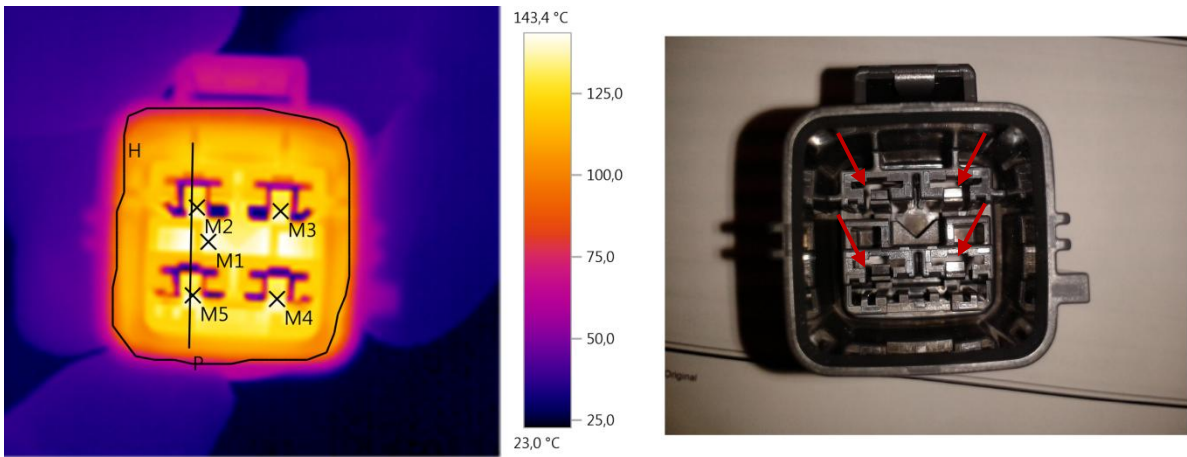


Figura 52: À esquerda, imagem térmica do interior da peça obtida com a termocâmara Testo 880-1, após extração do molde. À direita, imagem real do interior da peça.

Tabela 19: Temperatura medida e legenda dos pontos marcados na imagem térmica da figura 52, à esquerda.

Ponto	Temperatura (°C)	Observação
M1	143,2	Ponto mais quente detectado
M2	133,2	Lance do polo 1
M3	134,3	Lance do polo 2
M4	136,8	Lance do polo 3
M5	137,0	Lance do polo 4

Na figura 53 é apresentado o perfil de temperaturas da linha identificada na imagem térmica da figura 52, apresentada à esquerda. A leitura da linha foi realizada de cima para baixo, correspondendo à evolução da temperatura ao longo do eixo xx. Nessa figura é claramente demonstrado que os lances são, no momento da extração, das zonas da peça com temperatura mais elevada.

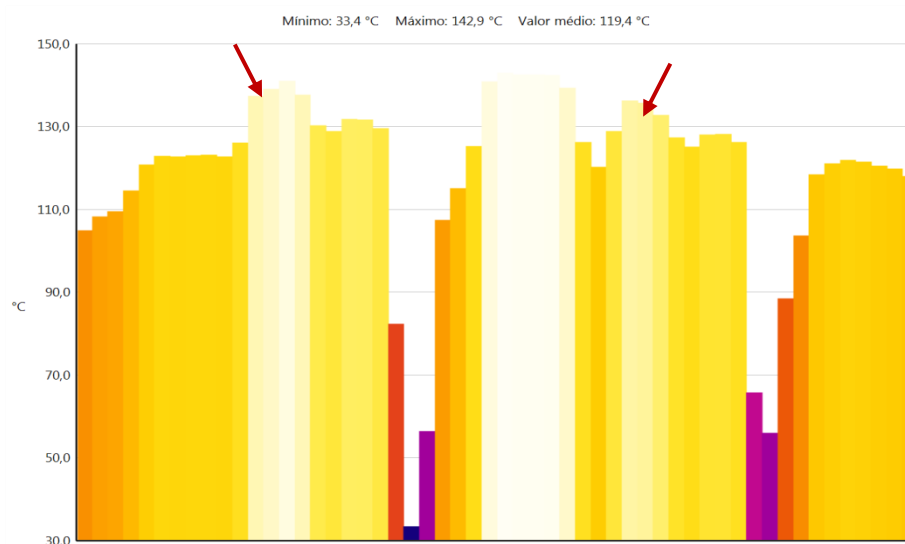


Figura 53: Perfil de temperaturas ao longo da linha identificada na imagem térmica da figura 52, à esquerda. A evolução da temperatura ao longo do eixo xx, corresponde à leitura da linha de cima para baixo, na referida linha. As barras correspondentes às temperaturas de extração dos lances estão indicadas pelas setas vermelhas.

Na figura 54 é visualizada a imagem térmica do exterior da peça obtida neste teste. Nesta pretende-se demonstrar as diferenças de temperatura existentes entre a zona exterior da peça e a zona interior da peça, evidenciando a maior criticidade desta última zona face à primeira.

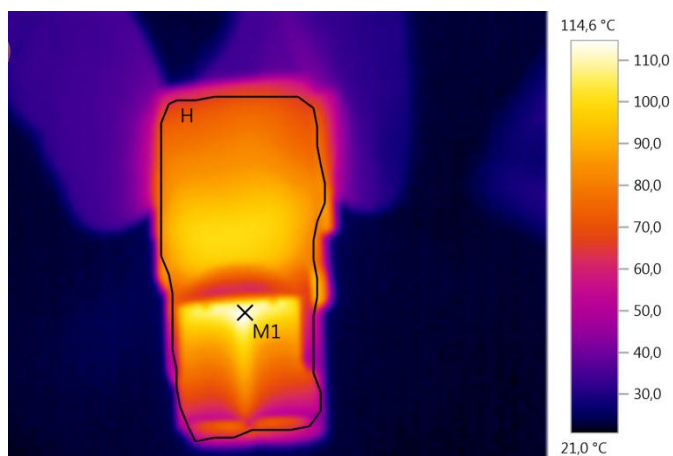


Figura 54: Imagem térmica do exterior da peça. Ponto mais quente identificado (M1) de 114,3 °C.